



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 068 231
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82105119.0

51 Int. Cl.³: **C 10 G 1/00, C 10 G 49/00**

22 Anmeldetag: 11.06.82

30 Priorität: 13.06.81 DE 3123535

71 Anmelder: **VEBA OEL Entwicklungs-Gesellschaft mbH,**
Uhlenbrockstrasse 10, D-4660 Gelsenkirchen-Buer (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 05.01.83
Patentblatt 83/1

72 Erfinder: **Graeser, Ulrich, Dr. Dipl.-Chem.,**
Friedrich-Ludwig-Jahn-Strasse 5, D-4350 Haltern (DE)
Erfinder: **Niemann, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.,**
Walsurmermarkstrasse 92, D-4200 Oberhausen 14 (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT NL SE**

74 Vertreter: **Krug, Joachim, Dr., Möllerstrasse 58,**
D-4390 Gladbeck (DE)

54 **Verfahren zur Hydrierung von Kohle, Schweröl, Bitumen und dergl.**

57 Bei der Hydrierung von Kohle, Schweröl, Bitumen od. dgl. anfallender Heißabschlamm wird bei Temperaturen zwischen 20 und 300 °C, vorzugsweise zwischen 50 und 200 °C und Drücken zwischen 10 und 300 bar, vorzugsweise zwischen 50 und 200 bar mit insbesondere Methan, Äthan, Propan, Butane und Pentane enthaltenden Prozeßgasen, vorzugsweise solchen mit hohen Gehalten an Propan, Butanen und/oder Pentanen zur teilweisen Entfernung von flüssigen Bestandteilen behandelt. Das Strippgas kann durch Druckverminderung z.B. auf 100 bis 1 bar, vorzugsweise 70 bis 30 bar und/oder Temperaturerhöhung um 20 bis 150 K, vorzugsweise um 50 bis 100 K von den flüssigen Bestandteilen befreit und zur Behandlung des Heißabschlammes wiederverwendet werden.

EP 0 068 231 A2

VEBA OEL Entwicklungs-Gesellschaft mbH

Verfahren zur Hydrierung von Kohle, Schweröl, Bitumen
und dergl.

Die Erfindung bezieht sich auf die Abtrennung von Flüssig-
produkten aus den Heißabscheider-Rückständen der Sumpf-
oder kombinierten Sumpf- und Gasphasenhydrierung von Kohle,
Schweröl, Bitumen und ähnlichen Ausgangsprodukten, wie
5 Rückständen der Top- oder Vakuumdestillation von Rohöl.

Es ist zum Beispiel aus W. Krönig "Die katalytische Druck-
hydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen", Berlin/
Göttingen/Heidelberg 1950 bekannt, daß Kohle, Schweröle,
10 Bitumen sowie andere Rückstände sich in leicht siedende
Kohlenwasserstoffgemische umwandeln lassen, indem man sie
mit Wasserstoff und Katalysator, gegebenenfalls auch mit
einem aus dem Produkt stammenden Anmaischöl mischt und
diese Mischung beim Druck von 50 - 700 bar, vorzugsweise
15 100 - 325 bar in einem Erhitzer auf 200 - 500 °C, vorzugs-
weise 350 - 450 °C erhitzt. Nach Durchlaufen eines Vor-
heizers wird die Mischung von unten durch ein Reaktorsystem
geführt, in dem bei Temperaturen zwischen 250 und 550 °C,
vorzugsweise 380 - 480 °C Hydrocrackreaktionen ablaufen,
20 die zu einer Spaltung großer Moleküle sowie zu deren par-
tieller Entschwefelung, Denitrifizierung und Entoxigenierung
führen.

Als Katalysatoren werden vorzugsweise Einwegkatalysatoren verwendet. Bei der Hydrierung von Kohle sind dies zum Beispiel Molybdänsäure, Zinnoxalat/Ammonchlorid, Bayermasse und Luxmasse. Für die Hydrierung von Schweröl und Bitumen werden Katalysatoren eingesetzt, die auf einem Träger, wie aktiver Kohle oder insbesondere Koks katalytisch wirksame Metallverbindungen zum Beispiel von Wolfram, Molybdän, Blei, Zinn, Chrom, Kobalt und Nickel, insbesondere von Eisen enthalten. Die Katalysatoren werden in Mengen bis 10 Gew.%, bezogen auf das Einsatzprodukt, insbesondere 1 bis 6 Gew.% eingesetzt. Als besonders wirksam haben sich Eisenverbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen in Eisensulfid übergehen, wie Eisensulfat in Mengen von 2 bis 7 Gew.% auf aktiver Kohle oder Koks erwiesen.

Vom Kopf des Reaktorsystems gelangt die Reaktionsmischung in einen Heißabscheider, von dessen Kopf gas- und dampfförmige Reaktionsprodukte, von dessen Fuß nicht umgesetztes Einsatzmaterial, Asphaltene, Katalysator sowie ein gewisser Schwer- und Mittelölanteil als Heißabschlamm abgezogen werden. Der Heißabscheider, der auch aus einem System von mehreren in Serie geschalteten Abscheidern bestehen kann, wird bei Temperaturen betrieben, die bis zu 100 K, vorzugsweise 20 bis 40 K unterhalb der Reaktortemperatur liegen.

Die am Kopf des Heißabscheiders abgezogenen gas- bzw. dampfförmigen Produkte werden entweder in einem Kaltentspannungssystem abgeregelt und der weiteren Verarbeitung zugeführt, oder unter Reaktionsdruck auf kurzem Weg von oben in ein System von Reaktoren geleitet, in denen die gas- bzw. dampfförmigen Produkte an Festbettkatalysatoren weiterentschwefelt, denitrifiziert, entoxigeniert sowie gespalten werden (vgl. W. Urban "Erdölverarbeitung in der Scholvenner 300 at-Kombi-Hydrierkammer" in Erdöl und Kohle, 8 (1955), S. 780 - 782). Auch die Produkte dieser "Kombi-Hydrierung" werden über ein Kaltabscheidersystem abgeregelt und der Weiterverarbeitung zugeführt.

Es ist bekannt, das am Fuße des Heißabscheiders abgezogene Produkt zur Erhöhung der Flüssigproduktausbeute zu nutzen, indem dieses Produkt einer Vakuumdestillation bzw. einer Schwelung unterworfen wird. Es kann auch teilweise in den Sumpfphasereaktor zurückgeführt werden. Diese Rückführung hat den Nachteil, daß der Asphaltenspiegel im Reaktor ansteigt, wodurch die Verkokungsneigung des Reaktionsgutes größer wird. Destillation bzw. Schwelung sind wegen der speziellen Art der Abschlämme schwer zu beherrschen und ermöglichen zum Teil auch aus prinzipiellen Gründen - Schwelung - eine nur begrenzte Flüssigproduktausbeute.

Erfindungsgemäß wird die Flüssigproduktausbeute der Sumpfbzw. kombinierten Sumpf- und Gasphasehydrierung dadurch erhöht, daß vom Fußprodukt des Heißabscheiders ein Teil der flüssigen Bestandteile mit Hilfe von Prozeßgasen abgetrennt, gestrippt wird. Hierfür wird das Prozeßgas bei Temperaturen zwischen 20 und 300 °C, vorzugsweise 50 bis 200 °C und einem Druck zwischen 10 und 300 bar, vorzugsweise 50 bis 200 bar durch das Produkt geleitet. Als Strippgas kann jedes im Verfahren anfallende Gas, vorzugsweise eine durch Waschen aus dem Prozeßgas angereicherte, Methan, Ethan, Propan, Butane und Pentane, insbesondere hohe Gehalte an Propan, Butan und/oder Pentan enthaltende Fraktion verwendet werden.

Die Behandlung des Heißabschlammes mit den Prozeßgasen erfolgt zweckmäßig kontinuierlich dadurch, daß ein mit dem Heißabscheidersystem gekoppelter Druckbehälter von oben mit dem Heißabschlamm und von unten mit den Prozeßgasen beschickt wird. Das Gewichtsverhältnis Heißabschlamm : Prozeßgasen beträgt 1 : 10, vorzugsweise 1 : 3, der Durchsatz 0,2 bis 2,0 m³, vorzugsweise 0,3 bis 0,6 m³ Abschlamm pro m³ Druckbehälter-Volumen und pro Stunde.

Das Strippgas kann von den mitgeführten Bestandteilen des Hydrierrückstandes durch Druckminderung auf 100 bis 1 bar, vorzugsweise 70 bis 30 bar oder Temperaturerhöhung um 20

bis 150 K, vorzugsweise 50 bis 100 K bzw. eine Kombination beider Maßnahmen, zum Beispiel eine Temperaturerhöhung um 20 bis 70 K bei einer Druckminderung auf 100 bis 50 bar befreit werden. Die Flüssigprodukte werden nach Aufwärmung
5 im Gasphasereaktor raffiniert bzw. gespalten; im Falle der Kohlehydrierung dienen sie als asphaltenfreie Anmaischölkomponente. Das Strippgas kann nach Druckerhöhung mittels eines Kompressors oder eines Gebläses bzw. nach Kühlung erneut zur Abtrennung verwendet werden.

10

Der feststoffhaltige, an Metallen und Asphaltenen angereicherte Rückstand der Behandlung des Heißabschlammes mit den Prozeßgasen wird durch den Gasdruck über ein Schleusensystem aus dem Prozeß entfernt und kann einer Vergasung
15 zugeführt werden, um so den Wasserstoffbedarf des Hydrierprozesses abzudecken.

Beispiel

20 In einem senkrecht stehenden Rohrreaktor von 4,5 l Inhalt wurden 4,0 kg/h eines Rückstandes der Vakuumdestillation von Arabian-Light-Rohöl mit 3 Nm³/h Wasserstoff bei 450 °C und 280 bar hydriert. Dem Vakuumrückstand waren 5 Gew.% eines feinteiligen Kokes zugesetzt, auf den 50 g FeSO₄/kg
25 Koks aufgetragen waren. Von dem am Kopf des Reaktors abgeführten Hydrierprodukt wurden in einem bei 420 °C gefahrenen Heißabscheider 1,6 kg/h Heißabschlamm abgezogen.

Dieser Heißabschlamm wurde in einem nachgeschalteten, mit
30 Einbauten zur Gas- und Flüssigkeitsverteilung versehenen Behälter von 5 l Inhalt bei 200 bar und 150 °C mit 4,8 kg/h einer Propan-Butan-Mischung (Propan : Butan-Gewichtsverhältnis 3 : 2) behandelt. Das gasförmige Produkt wurde auf 40 bar entspannt, wobei sich 0,9 kg/h eines Flüssigpro-
35 duktes mit einem Siedeende von 520 °C abschied. Das Produkt war frei von Asphaltenen und Metallen, sein H/C-Verhältnis betrug 1,3; der Gehalt an Schwefel lag bei 1,5 Gew.%.

Im Rückstand waren die Feststoffe auf 28 Gew.% angereichert;
der Rückstand enthielt alle Metalle, die mit dem Öl und dem
Einwegkatalysator in den Prozeß eingetragen worden waren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung von Kohle, Schweröl, Bitumen
oder dergl. bei Temperaturen zwischen 250 und 550 °C,
5 vorzugsweise zwischen 380 und 480 °C und Drücken zwischen
50 und 700 bar, vorzugsweise zwischen 100 und 325 bar,
Abscheidung des Heißabschlammes bei Temperaturen bis zu
100 K, vorzugsweise 20 bis 40 K unterhalb der Hydrier-
temperatur, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
10 daß der Heißabschlamm bei Temperaturen zwischen 20 und
300 °C und einem Druck zwischen 10 und 300 bar mit
Prozeßgasen gestrippt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n -
15 z e i c h n e t , daß als Prozeßgas ein Methan, Ethan,
Propan, Butane und Pentane enthaltendes Gas eingesetzt
wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e -
20 k e n n z e i c h n e t , daß das Prozeßgas einen hohen
Gehalt an Propan, Butanen und/oder Pentanen enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das
30 Strippen bei Temperaturen zwischen 50 und 200 °C vorge-
nommen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Strip-
35 pen bei Drücken zwischen 50 und 200 bar vorgenommen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Stripp-
gas durch eine Verminderung des Druckes auf 100 bis 1,
40 vorzugsweise auf 70 bis 30 bar von den aus dem Heißab-
schlamm mitgeführten Produkten befreit wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das
Strippgas durch eine Erhöhung der Temperatur um 20
bis 150 K, vorzugsweise um 50 bis 100 K von den aus
5 dem Heißabschlamm entfernten Produkten befreit wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß das Strippgas durch eine
Erhöhung der Temperatur um 20 bis 70 K und eine Ver-
10 minderung des Druckes auf 100 bis 50 bar von den aus
dem Heißabschlamm entfernten Produkten befreit wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das
15 Strippgas durch Erhöhung seines Druckes und/oder Ab-
senkung seiner Temperatur zur erneuten Trennung wieder-
verwendbar gemacht wird.