

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83103030.9

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: C 10 L 1/06

22 Anmeldetag: 26.03.83

30 Priorität: 08.04.82 DE 3213220

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
12.10.83 Patentblatt 83/41

64 Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: RUHRKOHLE AKTIENGESELLSCHAFT  
Rellinghauser Strasse 1 Postfach 10 32 62  
D-4300 Essen 1(DE)

71 Anmelder: VEBA OEL AG  
Postfach 45 Pawikerstrasse 30  
D-4660 Gelsenkirchen-Buer(DE)

72 Erfinder: Jankowski, Alfons, Dr.rer.nat.  
Rüttelskamp 12  
D-4300 Essen 1(DE)

72 Erfinder: Döhler, Werner, Dr.-Ing.  
Im Giesenfeld 8  
D-4370 Marl(DE)

72 Erfinder: Graeser, Ulrich, Dr.-Ing.  
F.-L.-Jahn-Strasse 5  
D-4358 Haltern(DE)

54 Vergaserkraftstoff.

57 Nach der Erfindung wird ein benzolarmer, umweltfreundlicher Vergaserkraftstoff aus Kohleleichtöl durch Abtrennen einer Kernfraktion der Siedelage 145 - 185°C vom Kohleleichtöl, die nach Extraktion des Phenols dem bis 145°C siedenden Kohleleichtöl wieder zugemischt wird und anschließende Raffination und Reforming gewonnen.

**EP 0 091 047 A2**

- 2 -

Vergaserkraftstoff

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines benzolarmen, umweltfreundlichen Vergaserkraftstoffes aus Kohleleichtöl. Die Umwandlung von Kohle zu Vergaserkraftstoffen (Benzin) erfolgt vorzugsweise in zwei Stufen. In  
5 der ersten Stufe, der Sumpffphase wird die Kohle in Gegenwart fein verteilter Katalysatoren mittels Wasserstoff unter geeignetem Druck und Temperatur in ein Zwischenprodukt (Mittelöl und Rohbenzin) übergeführt, das dann in nachgeschalteten Stufen mittels weiterer Katalysatoren in Vergaser-  
10 kraftstoff umgewandelt wird. Solchermaßen gewonnene Vergaserkraftstoffe sind wegen des molekularen Aufbaus der Kohle aus kondensierten Aromaten hocharomatisch. Insbesondere der Benzolgehalt liegt je nach den Verfahrensbedingungen im Reformier zwischen 10 und 20 Gew.-%. Dieser hohe  
15 Benzolgehalt ist wegen der toxischen Eigenschaften von Benzol unerwünscht. In einigen Ländern besteht eine Limitierung des Benzolgehaltes in Vergaserkraftstoffen bzw. wird das angestrebt. Z.B. soll der Benzolgehalt im Benzin in der Bundesrepublik Deutschland auf 5 Gewichtsprozent  
20 beschränkt werden.

Maßnahmen zur Senkung des Benzolgehaltes laufen darauf hinaus, daß durch Verschneiden mit benzolarmen Vergaserkraftstoffen die Konzentration von Benzol abgesenkt  
25 wird. Das setzt voraus, daß benzolarmer Vergaserkraftstoff, meist mineralölstämmigen Ursprungs, zur Verfügung steht, was bei einer autark arbeitenden Kohleverflüssigungsanlage nicht der Fall sein wird.

- 3 -

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen benzolarmen Vergaserkraftstoff aus Kohleleichtöl herzustellen, der unabhängig von der Verfügbarkeit benzolarmer Zumischkomponenten ist.

5

Nach der Erfindung wird das dadurch erreicht, daß aus dem rohen Kohleleichtöl eine Kernfraktion der Siedelage 145 - 185 °C über eine Füllkörperkolonne abdestilliert wird. Die Fraktion enthält die Hauptmenge des im Kohleöl enthaltenen Phenols. Durch Extraktion mit wässriger Natronlauge oder Natriumphenolatlauge in einem dreistufigen Mixer-Settler-Extraktor läßt sich das Phenol aus dieser Kernfraktion abtrennen und gewinnen. Das verbleibende phenolfreie Raffinat der Kernfraktion wird dem Anteil des Kohleleichtöls, Siedebeginn bis 145 °C, zugemischt und durch Raffination z.B. Druck 60 bar, Temperatur 410 °C Belastung 1,5 kg Öl/kg Kat. h) auf Reformereinsatzspezifikation aufbereitet. Durch Reforming (z.B. Druck 15 bar, Temperatur 480 °C, Belastung 1,5 kg Öl/kg Kat. h) entsteht ein benzolarmer Vergaserkraftstoff hoher Oktanzahl.

20

Vorteilhafterweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zugleich ein wertvoller Chemierohstoff (Phenol) gewonnen, der im großen Maßstab in der Kunststoffindustrie Verwendung findet.

25

Durch die beschriebene Arbeitsweise wird der Benzolgehalt des Reformates auf ca. 5 Gew.-% abgesenkt und werden die Verfahrensstufen der Raffination und Reformier mengenmäßig entlastet. Da außerdem das Phenol nicht durch die Hydrierreaktionen in wertloses Wasser und Benzol bzw. je nach Hydrierschärfe in Cyclohexan überführt wird, wird in dieser Stufe wertvoller Wasserstoff eingespart.

30

Im Blockschema nach Figur 1 ist die Verfahrensführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt.

Beispiel 1 bis 3 geben experimentelle Daten wieder, wie beim erfindungsgemäßen Verfahren der Benzolgehalt abgesenkt, der Produktstrom in der Raffination und im Reformermengenmäßig entlastet wird und wie für die hydrierende  
5 Entfernung der Phenole bei gleichzeitiger Hydrierung des Benzols zu Cyclohexan der Wasserstoffverbrauch reduziert wird.

10 Beispiel 1

Gemäß dem in Figur 2 dargestellten Mengenfließschema werden aus 100 Teilen rohem Kohleleichtöl durch Refraktio-  
nierung 45 Teile einer Kernfraktion im Siedebereich 145 -  
15 185 °C abdestilliert, welche die Hauptmenge des im Kohleleichtöl vorliegenden Phenols enthält. Diese Kernfraktion wird durch 3stufige Extraktion mit 69 Teilen 12 %iger wässriger NaOH in einem Mixer-Settler-Extraktor entphenolt und die von Phenol befreite Fraktion anschließend dem  
20 Kohleleichtöl (Siedebeginn - 145 °C) wieder zugemischt. Das phenolfreie Kohleleichtöl wird durch Raffination und Reformierung auf Vergaserkraftstoff verarbeitet. Durch die beschriebene Arbeitsweise wird der Benzolgehalt des Vergaserkraftstoffes auf 2,6 Gew.-% abgesenkt. Wird das  
25 Kohleleichtöl vor der Verarbeitung im Refiner und Reformernicht entphenolt, so liegt der Benzolgehalt im Vergaserkraftstoff bei 17,1 Gew.-%.

30 Beispiel 2

100 Teile Kohleleichtöl, welche 16 Gew.-% Phenol enthalten, werden in zwei Fraktionen - siedend von Siedebeginn bis  
145 °C 55 Teile bzw. 45 Teile von 145 bis 185 °C - zerlegt.  
35 In der Kernfraktion 145 bis 185 °C ist das Phenol auf 35

Gew.-% angereichert. Das Einsatzöl für den Refiner/Reformer enthält nach der Vereinigung des Raffinats aus der Extraktion mit der Fraktion Siedebeginn- 145 °C noch 0,8 Gew.-% Phenol. Bedingt durch die Extraktion des Phenols  
5 müssen im Refiner/Reformer nur noch 84 Teile der ursprünglichen 100 Teile Kohleleichtöl verarbeitet werden, d.h. diese Anlage wird mengenmäßig entlastet. Der Wasserstoffverbrauch in der Raffination vermindert sich um 130 l/kg Einsatzöl gegenüber der Verarbeitung des rohen, nicht ent-  
10 phenolten Kohleleichtöls, da das Phenol entfernt wurde und damit der Wasserstoffbedarf für die hydrierende Phenolentfernung entfällt.

### Beispiel 3

15

Aus 100 Teilen rohem Kohleleichtöl mit 16 Teilen Phenol werden durch Destillation 45 Teile einer phenolreichen Fraktion 145 - 185 °C siedend gewonnen. Der Phenolgehalt in dieser Fraktion ist durch die Destillation auf 35 Gew.-%  
20 angereichert. Durch Extraktion mit 12 %iger Natronlauge wird Phenol aus dieser Kernfraktion extrahiert und durch Ansäuern mit stöchiometrischen Mengen verdünnter Schwefelsäure werden die vorher extrahierten Phenole, das sind  
15 Teile Phenol freigesetzt. Bezogen auf Kohleleichtöl  
25 sind dies 94 Gew.-% des im rohen Kohleleichtöl vorhandenen Phenols.

Zur Entfernung von Phenolen aus Kohleleichtöl mittels wässriger Natronlauge wird gemäß Figur 3 eine 3-stufige  
30 Mixer-Settler-Extraktionsapparatur benutzt.

In die Stufe I wird frische Natronlauge mittels einer Dosierpumpe und vorextrahiertes Kohleleichtöl über einen Zwangsablauf der Stufe II in die Mixer-Zone eingebracht.

Durch intensives Rühren wird der Stoffaustausch, zwischen den beiden, ineinander fast unlöslichen Phasen bis zur Phasengleichgewichtseinstellung herbeigeführt, d.h. die im Kohleöl enthaltenen Phenole lösen sich in der wässrigen Natronlauge. Im Mittelteil des Extraktors trennt sich das inhomogene Gemisch aufgrund unterschiedlicher Dichten in das leichtere, organische Raffinat (entphenoltes Kohleleichtöl) und den schweren Extrakt (phenolhaltige Natronlauge). Die beiden Phasen werden getrennt abgezogen. Die obere Phase ist das angestrebte, phenolfreie Raffinat, die untere Phase fließt zur Stufe II.

In Stufe II wird nach der bereits beschriebenen Arbeitsweise das einfach vorextrahierte Kohleleichtöl aus Stufe III mit dem teilweise mit Phenolen beladenen Extrakt der Stufe I extrahiert.

In die Stufe III wird mittels Dosierpumpe das rohe Kohleleichtöl befördert und mit dem Extrakt (phenolhaltige Natronlauge) der ersten beiden Stufen vorextrahiert. Die leichtere, organische Phase wird zur Stufe II geführt. Die schwere Phase wird als phenolhaltiger Extrakt aus dem Prozess ausgeschleust, zur Rückgewinnung der Phenole.

Nach Figur 4 wird das zu raffinierende Kohleleichtöl mittels Dosierpumpe 1 in das Reaktionssystem eingebracht. Vor dem Vorheizer 2, in dem die Komponenten auf eine Temperatur wenig unterhalb der Reaktionstemperatur erhitzt werden, wird komprimierter make up Wasserstoff zudosiert. Die Umsetzung erfolgt in einem Festbettreaktor, der durch einen Heizmantel mit mehreren Regelkreisen elektrisch beheizt wird. Am Katalysator werden sämtliche im Öl enthaltenen organischen Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen in Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Wasser und Kohlenwasserstoffe umgewandelt, außerdem bilden sich gas-

förmige Abbauprodukte. Der den Reaktor verlassende Produktstrom wird nach Kühlung 4, im Hochdruckabscheider 5 in Gas- und Flüssigphase getrennt. Die Gasphase wird über ein Gasentspannungsventil 8 entspannt. Sie besteht vorwiegend aus überschüssigem Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und geringen Anteilen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- Gasen.

Die Flüssigphase fließt durch ein Entspannungsventil 6 in einen Wasser-Öl-Trennbehälter 7. Hier trennt sich aufgrund der Dichteunterschiede das Raffinat vom Reaktionswasser, außerdem werden geringe Mengen gelöste Gase als Abstreifergas frei.

Zu der Anlage nach Figur 4 gehören Regelkreise mit Massenmessung WIR, Volumenmessung FIR, Druckmessung PI, Temperaturmessung TIRC, Standhaltung LIRC und Drucksteuerung PRC. Da beim Reformieren des raffinierten Kohleleichtöls der Reformerkontakt durch Sauerstoff und zu hohen Wasserdampfpartialdruck schnell deaktiviert, wird das Einsatzöl nach Figur 5 mittels einer Pumpe 10 durch einen Entoxidierer 11 und Trockner 12 gepumpt. Anschließend erfolgt die Zumischung von komprimiertem Wasserstoff vor einem Vorheizer 13, der das Gemisch auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Der folgende Festbettreaktor 14 muß zur Erhaltung der Reaktion von außen beheizt werden. Bei der Reformierung werden aus paraffinischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen unter Wasserstoffentwicklung Aromaten gebildet.

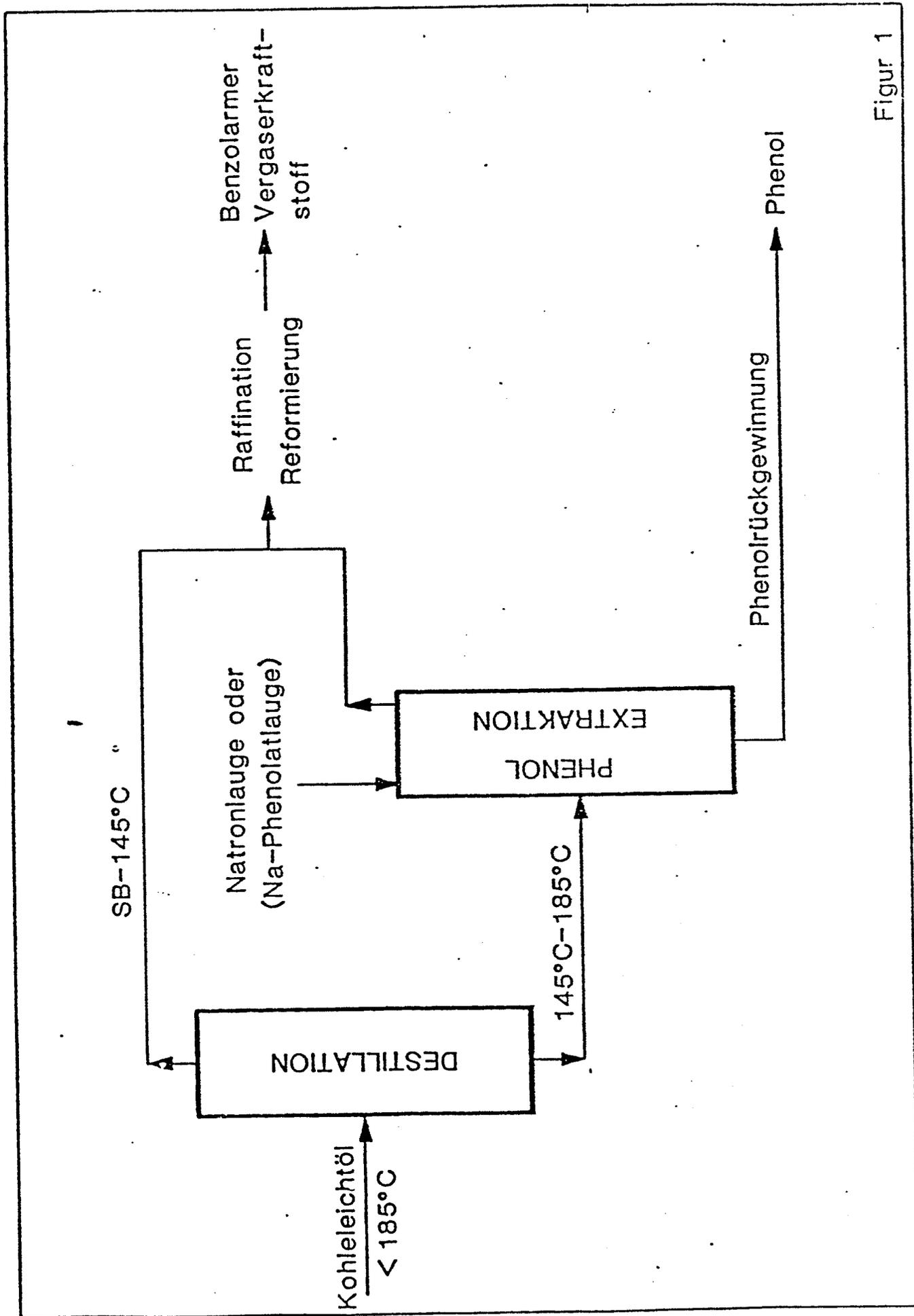
Nach Kühlung des Reaktionsgemisches in einem Kühler 15 trennt sich im Hochdruckabscheider 16 das Öl von der Gasphase.

Das Öl wird nach Entspannung mittels Entspannungsventil 17 in eine Stabilkolonne 18 gepumpt, in welcher leichtsiedende Kohlenwasserstoffe destillativ entfernt werden. Die zu-

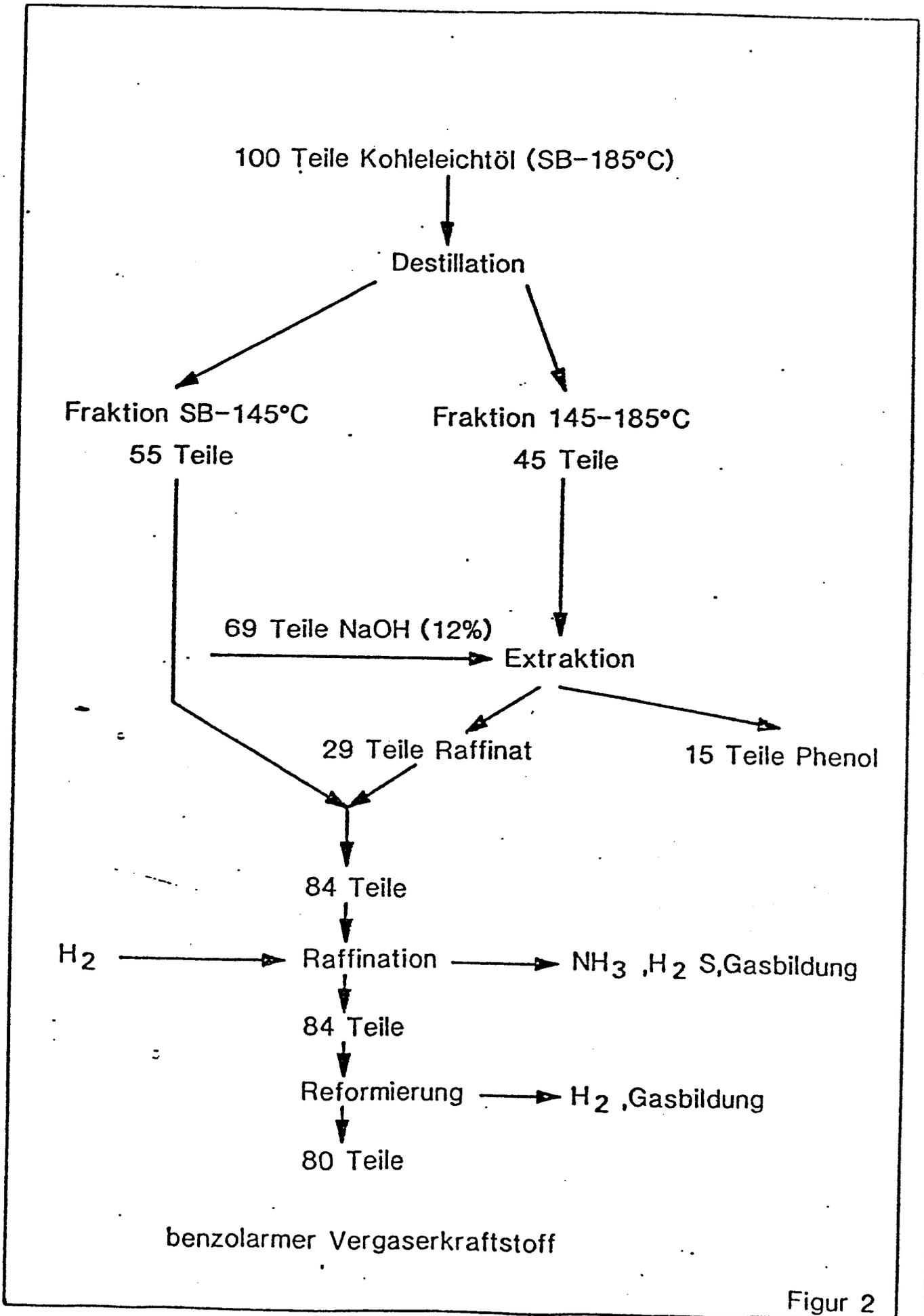
- gehörige Pumpe ist mit 19 bezeichnet. Der Destillations-  
sumpf ist das aromatenreiche Reformat. Die gasförmige  
Phase aus dem Hochdruckabscheider wird unter Systemdruck  
in einer Gaswäsche und Gastrockner 20 von organischen
5. Bestandteilen befreit und mittels Kreisgaskompressor 21  
als Kreislaufgas zurückgefahren. Der bei der Reformierung  
gebildete Wasserstoff verläßt über ein Ventil 22 als Über-  
schußgas den Prozeß.
  
  - 10 Die zur Anlage nach Figur 5 gehörenden Regeleinrichtungen  
tragen die gleichen Bezeichnungen wie die Regeleinrich-  
tungen nach Figur 4.

P a t e n t a n s p r ü c h e

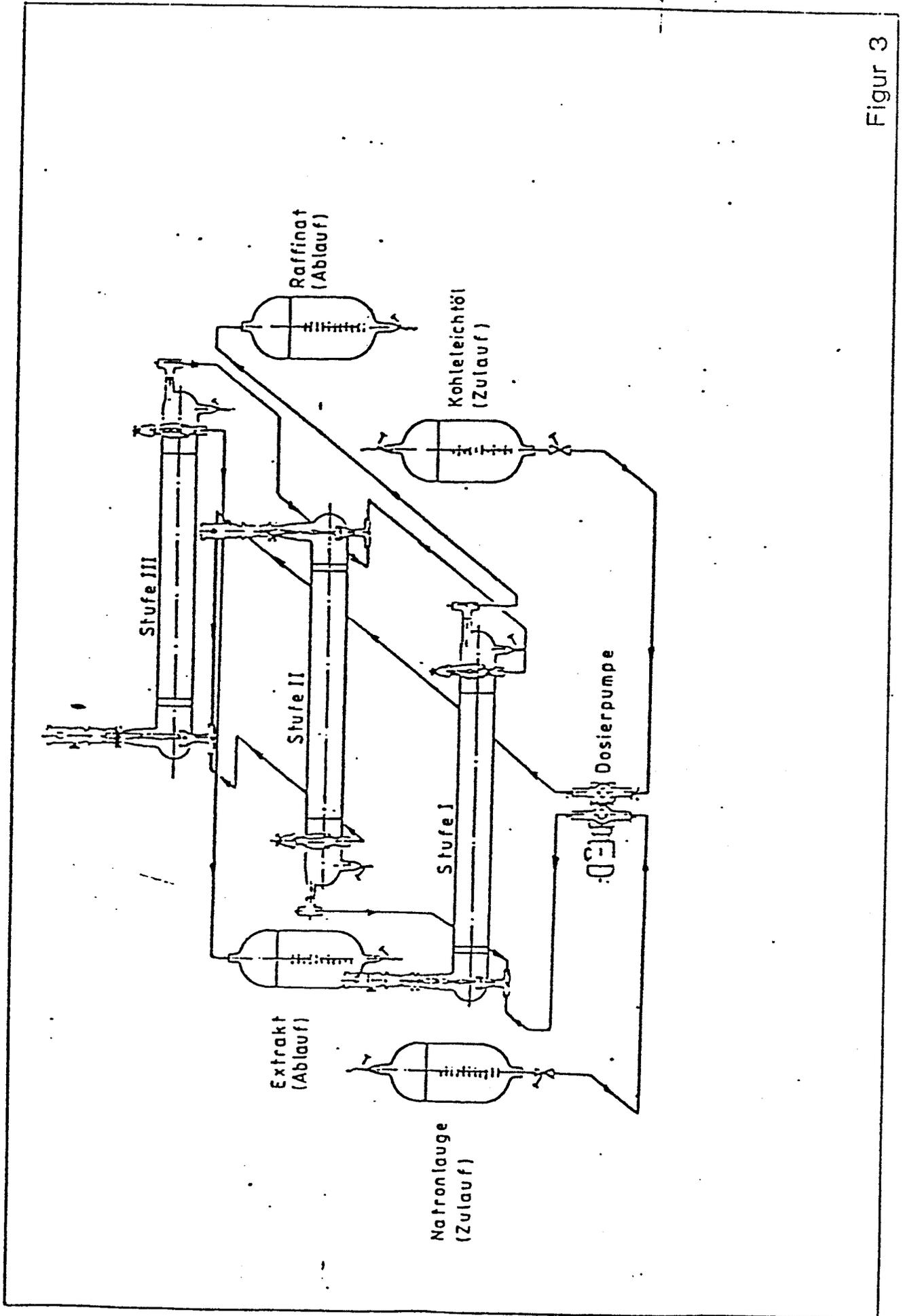
- 1) Verfahren zur Herstellung eines benzolarmen, umweltfreundlichen Vergaserkraftstoffes aus Kohleleichtöl, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem rohen Kohleleichtöl eine Kernfraktion der Siedelage  
5 145 - 185 °C abdestilliert wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Füllkörperkolonne zum Abdestillieren.  
10
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das in der Kernfraktion enthaltene Phenol abgetrennt wird.  
15
- 4) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Phenol mit wässriger Natronlauge oder Natriumphenolatlauge extrahiert wird.  
20
- 5) Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion in einem 3-stufigen Mixer Settler-Extraktor erfolgt.  
30
- 6) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5 dadurch gekennzeichnet, daß das benzolfreie Raffinat der Kernfraktion dem Anteil des Kohleleichtöls Siedebeginn bis 145 °C zugemischt und durch Raffination und Reforming zu benzolarmem Vergaserkraftstoff hoher Oktanzahl verarbeitet wird.



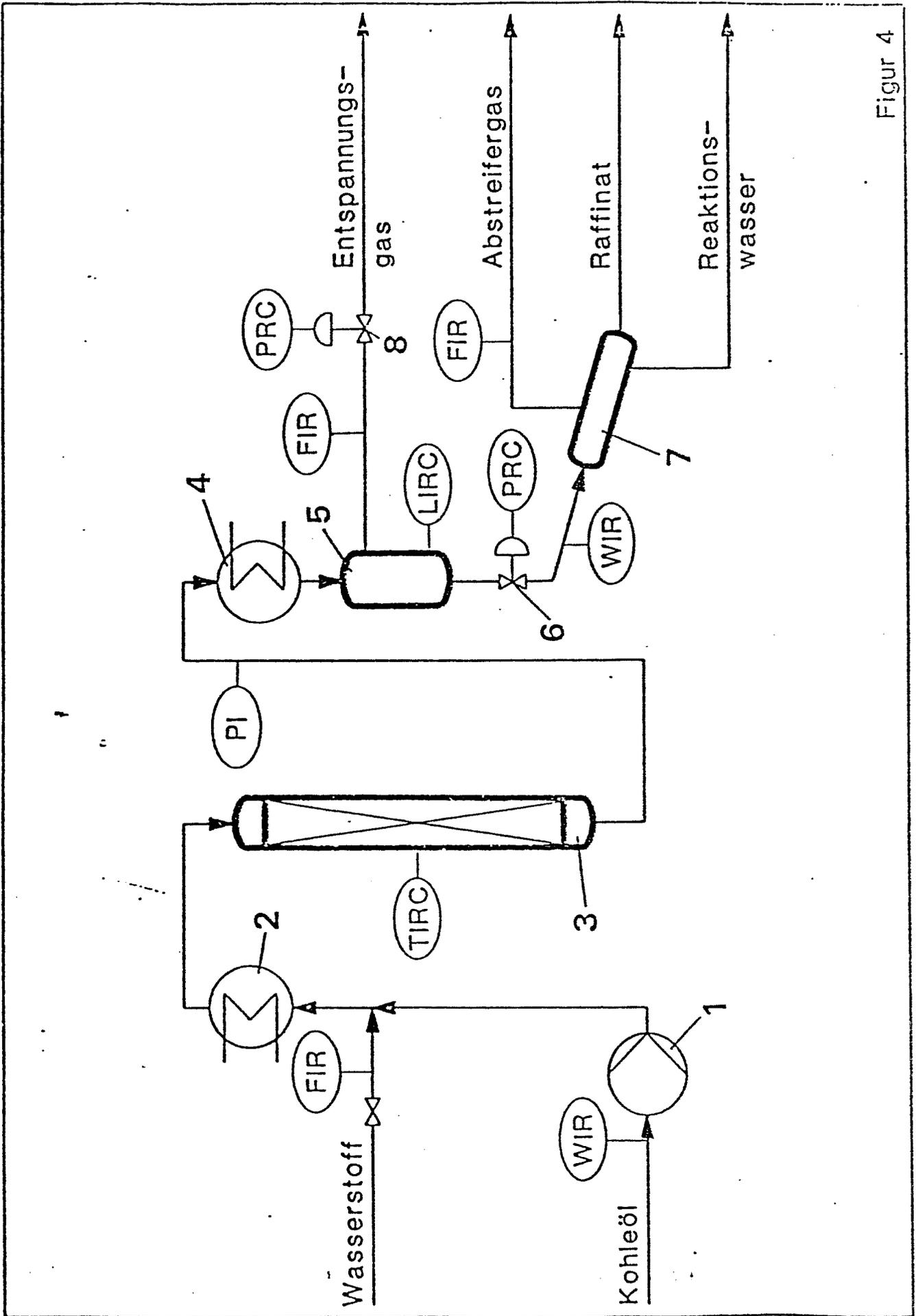
Figur 1



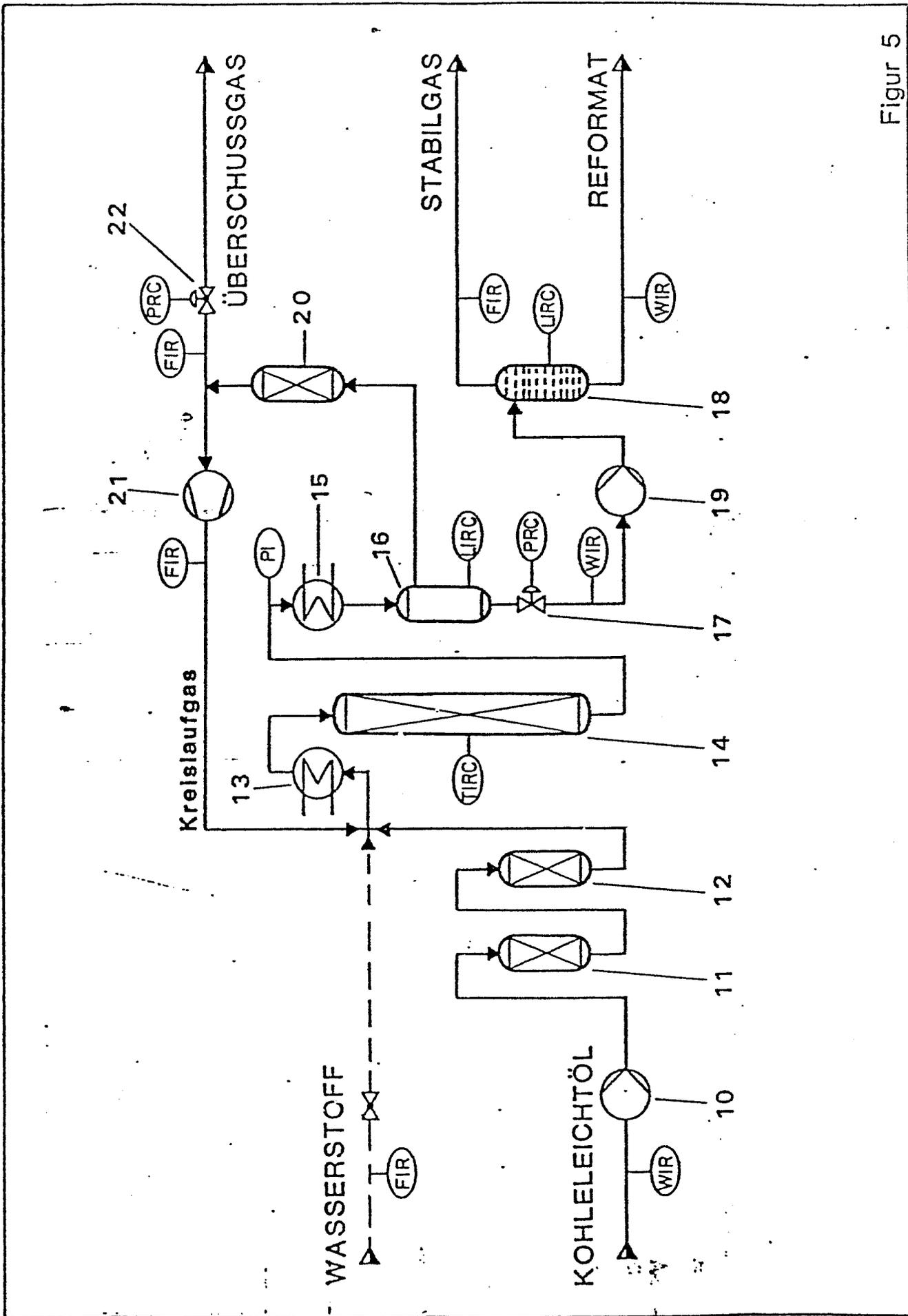
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5