

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 84115719.1

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 10 G 1/06**  
**C 10 G 1/08**

⑱ Anmeldetag: 18.12.84

⑳ Priorität: 24.01.84 DE 3402264

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

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
21.08.85 Patentblatt 85/34

⑦② Erfinder: **Kroenig, Walter, Dr.**  
**Mathildenstrasse 7**  
**6200 Wiesbaden(DE)**

㉒ Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR IT NL

⑤④ **Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenwasserstoffölen durch spaltende Druckhydrierung.**

⑤⑦ Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohle durch spaltende Druckhydrierung, bei dem gemahlene Kohle mit feinverteilten Katalysatoren mit einem asphaltfreien Gemisch aus Mittelöl und Schweröl angerieben und mit Wasserstoff bei 100 bis 400 bar und 420 bis 490°C behandelt werden. Die Reaktionsprodukte werden in einen Heißabscheider geführt, als Sumpfprodukt (Abschlamm) wird ein Destillatöl zum Anreiben der Kohle und ein Rückstand abgetrennt und die am Kopf des Abscheiders abziehenden Gasen, die den Ölgewinn enthalten, unmittelbar über festangordnete Hydrierkatalysatoren geleitet.

**EP 0 151 767 A2**

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenwasserstoffölen durch spaltende Druckhydrierung

- 05 Bei den verschiedenen bekannten Verfahren zur Herstellung von Kohleölen durch spaltende Druckhydrierung von Kohle spielt die Gewinnung des sogenannten Anreibeöls aus den Verfahrensprodukten eine wesentliche Rolle. Es ist aus DE-AS 26 54 635 bekannt, gemahlene Kohle, zweckmäßig zusammen mit feinverteilten Katalysatoren mit einem bei dem Verfahren selbst anfallenden
- 10 praktisch asphaltfreien Gemisch aus Mittelöl und Schweröl anzureiben und den Brei zusammen mit Wasserstoff unter einem Druck von 100 bis 400 bar durch einen oder mehrere auf 420 bis 490°C gehaltene Reaktionsräume zu leiten. Die Reaktionsprodukte werden in einen etwas unterhalb der Reaktionstemperatur gehaltenen Heißabscheider geführt, das Sumpfprodukt (Abschlamm) in Destillatöl und Rückstand getrennt und von den am
- 15 Kopf des Abscheiders abziehenden Gasen und Dämpfen, die den Ölgewinn und Komponenten des Anreibeöls enthalten, eine den flüssigen Ölgewinn übersteigende Menge bis zu 80 % der abziehenden Gase und Dämpfe unmittelbar oder über einen zweiten Heißabscheider, aus dem eine geringe Menge hochsiedender Anteile und Feststoffe entnommen wird, durch einen oder mehrere
- 20 mit fest angeordneten Hydrierkatalysatoren versehene Reaktionsräume geleitet. Nach direkter Abkühlung auf etwa 40°C werden in einem Abstreifer Gase (Kreislaufgas) und flüssige Hydrierprodukte getrennt und aus dem als Anreibeöl vorgesehenen Teil das Benzin entfernt, der andere Teil der Gase und Dämpfe aus dem Heißabscheider direkt abgekühlt. Das flüssige Produkt, befreit vom Benzin, kann als Anreibeöl für die Kohle verwendet werden. Die abgekühlten Hydrierprodukte werden nach Abtrennung des Kreislaufgases entspannt und in Destillationskolonnen getrennt in Benzin, Mittelöl und Schweröl, Mittelöl und Schweröl werden auf Ölgewinn und Anreibeöl ver-
- 25 teilt. Das nicht hydrierte Gemisch aus Mittelöl und Schweröl geht zum Anreibeöl.

- Es wurde nun gefunden, daß man dieses Verfahren zur Kohlehydrierung technisch wesentlich vereinfachen und wirtschaftlicher gestalten kann, wenn
- 35 man die Produkte aus den Heißabscheidern, also den nicht hydrierten und den hydrierten Anteil in getrennten Strömen in Wärmetauschern gegen die in die Kohlehydrierung eingehenden Einsatzstoffe in Stufen abkühlt, die anfallenden Kondensate, bestehend aus Schweröl, Mittelöl und Benzin, in Abstreifern sammelt, aus diesen Kondensaten einen Anteil für das Anreibe-
- 40 öl und einen Anteil als Ölgewinn abzieht und beide Anteile ohne zwischengeschaltete Destillation dem Anreiben von Kohle bzw. der Hydrierung in Gasphase oder Gemischtphase zuführt, dabei das in dem nicht hydrierten Anteil im Abstreifer gesammelte Benzin nach Abtrennung des Wassers in den

für die Festbetthydrierung vorgesehenen Strom einpumpt und das bei der anschließenden spaltenden Hydrierung des Mittelöls und Schweröls im Ölge-  
winn anfallende Hydrierprodukt in Stufen abkühlt unter Anfall eines Rück-  
führproduktes für die spaltende Hydrierung und eines Leichtöls, das aus  
05 der Hydrierung abgezogen wird.

Bei dem bekannten Verfahren wird dagegen das direkte Produkt aus dem Heiß-  
abscheider und das hydrierte Produkt aus dem Heißabscheider direkt auf  
Raumtemperatur abgekühlt, so daß man die anfallenden abgekühlten Pro-  
10 dukte - zu mindestens aber die aus den hydrierten Strömen - entspannen  
und in einer aufwendigen drucklosen Destillation in die gewünschten  
Fraktionen (Schweröl, Mittelöl und Benzin) trennen muß.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man sich bei dem nicht hydrier-  
15 ten Produkt aus dem Heißabscheider im allgemeinen mit einer zweistufigen  
Abkühlung begnügen, so daß man einerseits Schweröl und Mittelöl als ein  
gemeinsames Abstreiferkondensat für das Anreibeöl erhält, und anderer-  
seits Benzin. Die Einstellung des gewünschten Verhältnisses von Schweröl  
zu Mittelöl im Anreibeöl erfolgt dann beim Zumischen der hydrierten An-  
20 teile an Schweröl und Mittelöl. Das Benzin im Abstreiferkondensat wird  
ohne Druckentlastung in den Eingang der Festbetthydrierung gepumpt und  
dann hydriert, so daß kein unraffiniertes Benzin das Kohlehydrieraggregat  
verläßt. Bei der Festbetthydrierung der Produkte aus den Heißabscheidern  
empfiehlt sich die raffinierende Hydrierung und zwar gemeinsam für den  
25 Anteil an Anreibeöl und Ölgeinn. Hier ist eine dreistufige Abkühlung  
zweckmäßig, so daß sich in den eingeschalteten Abstreifern, ein Schweröl-  
kondensat, das im wesentlichen oberhalb 325°C siedet, ein Mittelölkonden-  
sat, das im wesentlichen zwischen 180 und 325°C siedet, und ein Benzinkon-  
densat, das im wesentlichen zwischen 30 und 180°C siedet als Kondensat  
30 sammeln. Von den Schweröl- und Mittelöl-Kondensaten werden solche Anteile  
dem Anreibeöl zugefügt, daß sich in Menge und Zusammensetzung das ge-  
wünschte Anreibeöl ergibt. Das verbleibende raffinierend hydrierte Schwer-  
öl und Mittelöl kann man - wenn Benzin als Endprodukt gewünscht wird -  
unter Ausnutzung des vorhandenen Druckes und der verbliebenen Tempera-  
35 turen - d.h. also ohne Zwischenschaltung einer aufwendigen drucklosen  
Destillation - in die spaltende Hydrierung einbringen, und das daraus  
erhaltene Hydrierprodukt zweistufig abkühlen, wobei einerseits die im  
wesentlichen über 180°C siedenden Anteile kondensieren und andererseits  
die von etwa 30 bis 180°C siedenden Anteile kondensieren. Die über 180°C  
40 siedenden Anteile kann man direkt in die spaltende Hydrierung zurück-  
führen, die bis 180°C siedenden Anteile zusammen mit den Benzin-Anteilen  
aus der raffinierenden Hydrierung dem Aggregat des katalytischen

Reformers zuführen. Mit der erfindungsgemäßen Arbeitsweise entfällt die sonst übliche aufwendige drucklose Destillation.

- Man kann auch anstelle der spaltenden Hydrierung eine stark raffinierende  
05 Hydrierung einsetzen und erhält dann wasserstoffreiche Kohlenwasserstoffe  
im Schweröl-, Mittelöl- und Benzin-Bereich, die sich beispielsweise für  
die Pyrolyse zu Olefinen eignen. Wenn hier beispielsweise das Endprodukt  
in drei Schnitten gewünscht wird, erfolgt die Abkühlung des den Reaktor  
verlassenden Hydrierproduktes in drei Stufen mit zwischen den Wärme-  
10 tauschern angeordneten Abstreifern.

#### Beispiel

- 117 tato (t/Tag) Steinkohle mit 10 % Wasser in Rohkohle und 5 % Asche in  
15 Trockenkohle, entsprechend 100 tato Reinkohle (wasser- und aschefrei  
(waf)), werden mit 1,2 tato  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  und 2 tato Bayermasse versetzt,  
einer Mahltrocknung zugeführt und mit einem Destillatölgemisch aus  
60 tato Mittelöl (Sdp. 180 bis 325°C) und 110 tato Schweröl (Sdp. 325 bis  
450°C) zu einem Brei angerührt, dem 0,3 tato Natriumsulfid zugegeben wer-  
20 den. Mittels einer Breipresse wird der Brei auf den Betriebsdruck von  
225 bar gebracht und dann versetzt mit 20 tato Abschlamm (Rückführab-  
schlamm), der ohne Druckentlastung und ohne Temperaturerniedrigung aus  
dem Sumpf des Heißabscheiders zugeführt wird. Der Kohlebrei wird zusammen  
mit 15.000 Nm<sup>3</sup>/h Kreislaufgas mit 80 Vol.% Wasserstoff über Wärmetauscher  
25 und einen Vorheizer auf 430°C aufgeheizt und in einen Reaktor von 7,5 m<sup>3</sup>  
Volumen eingeführt, wo die Hydrierung bei 465°C erfolgt. Aus dem Reaktor  
gelangen die Reaktionsteilnehmer in einen Heißabscheider, wo bei 430°C  
die Trennung erfolgt in ein Sumpfprodukt (Abschlamm) einerseits und den  
aus dem oberen Teil abziehenden Gasen und Dämpfen andererseits. Von  
30 diesen Gasen und Dämpfen gehen 37,4 % (Strom I) direkt in den Abkühlweg,  
wo sie in zwei hintereinander geschalteten Wärmetauschern einen Teil  
ihrer latenten Wärme an das eingehende Gemisch aus Kohlebrei, Kreislauf-  
gas und Frischwasserstoff abgeben. Im ersten Wärmetauscher werden die  
Gase und Dämpfe auf etwa 350°C abgekühlt, wobei 42,07 tato Schweröl kon-  
35 densieren, die in einem ersten Abstreifer aufgenommen werden. Im zweiten  
Wärmeaustauscher erfolgt die Abkühlung auf etwa 225°C, wobei 29,23 tato  
Mittelöl kondensieren, die in einem zweiten Abstreifer aufgenommen wer-  
den. In der Schlußkühlung wird die Temperatur auf 40°C erniedrigt, wobei  
4,07 tato Benzin kondensieren, die in einem dritten Abstreifer aufge-  
40 nommen werden. Die nach Entnahme von Strom I verbliebenen 62,6 %  
(Strom II) werden bei 420°C über einen Hydrozyklon geführt, wobei 9 tato  
Schweröl ausgeschieden werden, die ohne Druckentlastung und Abkühlung in  
den Vorheizer zurückkehren. Das den Hydrozyklon verlassende Produkt wird

bei 400°C über einen Ni-Mo-Tonerde-Katalysator geleitet und dann der Abkühlung in Wärmetauschern zugeführt, wobei 65,69 tato Schweröl, 50,05 tato Mittelöl und 9,38 tato Benzin aus dem Hydrierprodukt kondensieren und in Abstreifern aufgenommen werden. Das bei der direkten Abkühlung und Wasserabtrennung erhaltene Benzinkondensat 4,07 tato wird zurückgepumpt in den Strom hinter dem Hydrozyklon und damit auch über die raffinierende Hydrierung geführt, wodurch sich die Benzinnmenge auf 3,99 tato erniedrigt. Von den aus der raffinierenden Hydrierung erhaltenen Schweröl/Mittelöl-Produkten gehen zum Anreibeöl 48,63 tato Schweröl und 30,77 tato Mittelöl, für die Weiterverarbeitung stehen aus der raffinierenden Hydrierung als Ölgewinn 17,06 tato Schweröl, 19,28 tato Mittelöl und 13,37 tato Benzin zur Verfügung. Zusammen gibt das 49,71 tato. Außerdem fallen 20 tato C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe an. Der dabei gebundene Wasserstoff beträgt 6,2 tato.

15

Die außerdem erhaltenen 48,4 tato Abschlämme werden durch Entspannungs-Vakuum-Destillation getrennt in 19,3 tato Destillat-Schweröl als Anreibeöl-Komponente und 29,1 tato getroppten Abschlämme zur Vergasung zu Synthesegas.

20

Die Produkte des Ölgewinns stehen unter dem Druck der Anlage. Die Temperaturen betragen für das Schweröl etwa 350°C, für das Mittelöl etwa 225°C und für das Benzin etwa 40°C. Schweröl und Mittelöl werden unter dem gegebenen Druck bei 300°C über Edelmetall-Zeolith-Katalysator im eigenen Gaskreislauf mit etwa 85 % Wasserstoff spaltend hydriert und abgekühlt zunächst auf etwa 200°C, wobei im wesentlichen die über 180°C siedenden Anteile kondensieren, dann auf 40°C, wobei die von 30 bis 180°C siedenden Anteile kondensieren. Die über 180°C siedenden Anteile werden direkt in die spaltende Hydrierung zurückgeführt, die bis 180°C siedenden Anteile werden zusammen mit den Benzin-Anteilen aus der raffinierenden Hydrierung nach Entspannung auf Normaldruck in die Vordestillation des katalytischen Reformers eingebracht, wo sie in 3 Anteile fraktioniert werden: 1) 30 bis 70°C, 2) 70 bis 170°C als Reformereinsatz und 3) 170 bis 180°C (Fraktion 1) und 3) können als Benzinkomponenten Verwendung finden) und Rückstand über 180°C zur Rückführung in die spaltende Hydrierung. Aus dem Ölgewinn nach der raffinierenden Hydrierung von 49,71 tato werden nach der spaltenden Hydrierung ohne Reformieren, 46,23 tato Benzin mit Siedebereich bis 180°C erhalten, die chemische Wasserstoffbindung beträgt 2,5 %, wovon ein wesentlicher Teil aus dem Abgas des Reformers wiedergewonnen wird.

40

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohle durch spaltende Druckhydrierung, bei dem man gemahlene Kohle, zweckmäßig zusammen mit feinverteilten Katalysatoren mit einem bei dem Verfahren selbst anfallenden praktisch asphaltfreien Gemisch aus Mittelöl und Schweröl anreibt und den Brei zusammen mit Wasserstoff unter einem Druck von 100 bis 400 bar aufheizt und durch einen oder mehrere auf 420 bis 490°C gehaltene Reaktionsräume leitet, die Reaktionsprodukte in einen etwas unterhalb der Reaktionstemperatur gehaltenen Heißabscheider führt, das Sumpfprodukt (Abschlamm) trennt in ein Destillatöl zum Anreiben der Kohle und einen Rückstand zur Vergasung, von den am Kopf des Abscheiders abziehenden Gasen und Dämpfen bis zu 80 %, jedoch mehr als den flüssigen Ölgewinn, die den Ölgewinn und Komponenten des Anreibeöls enthalten, unmittelbar oder über einen zweiten Heißabscheider durch einen oder mehrere mit festangeordneten Hydrierkatalysatoren versehene Reaktionsräume leitet, den anderen Teil der Gase und Dämpfe aus dem Heizabscheider im Umgang um die Festbetthydrierung führt, dadurch gekennzeichnet, daß man den nicht hydrierten und den hydrierten Anteil in getrennten Strömen in Wärmetauschern gegen die in die Kohlehydrierung eingehenden Einsatzstoffe in Stufen abkühlt, die anfallenden Kondensate, bestehend aus Schweröl, Mittelöl und Benzin, in Abstreifern sammelt, aus diesen Kondensaten einen Anteil für das Anreibeöl und einen Anteil als Ölgewinn abzieht und beide Anteile ohne zwischengeschaltete Destillation dem Anreiben von Kohle bzw. der Hydrierung in der Gasphase oder Gemischphase zuführt, dabei das in dem nicht hydrierten Anteil im Abstreifer gesammelte Benzin nach Abtrennung des Wassers in den für die Festbetthydrierung vorgesehenen Strom einpumpt und das bei der spaltenden oder stark raffinierenden Hydrierung des Mittelöls und Schweröls im Ölgewinn anfallende Hydrierprodukt in Stufen abkühlt, im Fall der spaltenden Hydrierung unter Anfall eines Rückführproduktes für die spaltende Hydrierung und eines Leichtöls, das aus der Hydrierung abgezogen wird, im Falle der stark raffinierenden Hydrierung unter Anfall von Schweröl, Mittelöl und Benzin, die aus der Hydrierung ausscheiden.

35

40