

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 85100616.3

51 Int. Cl.⁴: **C 10 L 1/06**

22 Anmeldetag: 22.01.85

30 Priorität: 22.03.84 DE 3410455

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.09.85 Patentblatt 85/39

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

71 Anmelder: RUHRKOHL AKTIENGESELLSCHAFT
Rellinghauser Strasse 1 Postfach 10 32 62
D-4300 Essen 1(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: Fehrer, Albert, Dipl.-Ing.
Dinslakener Strasse 161 A
D-4223 Voerde(DE)

54 Verfahren zur Herstellung eines Vergaser-Kraftstoffes aus Kohleleichtöl.

57 Bei einem Verfahren zur Herstellung eines Vergaserkraftstoffes, bei dem kohlestämmiges Leichtöl in einer Raffinationsstufe und einer nachfolgenden Reformierstufe behandelt wird, wird unmittelbar ein benzolarmer, hochoctaniger, umweltfreundlicher Vergaserkraftstoff, der bevorzugt ohne Hinzufügen octanzahlerhörender Zusatzstoffe Octanzahlen (ROZ/MOZ) von mindestens 98/88 aufweist, unabhängig von der Verfügbarkeit benzolarmer Zumischkomponenten dadurch erhalten, daß aus dem Reformat (Einsatzreformat) eine Kernfraktion mit dem relativ höchsten Benzolgehalt abdestilliert wird, daß die beiden übrigen Reformatfraktionen vereinigt und gemeinsam als Vergaserkraftstoff verwendet werden, und daß dieser vergaserkraftstoff einen Benzolgehalt von höchstens etwa 5 Gew.-% aufweist.

RUHRKOHL E AKTIENGES ELLSCH AFT, Rellinghauser StraÙe 1,
4300 Essen 1

A n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines Vergaserkraftstoffes,
bei dem kohlestämmiges Leichtöl in einer Raffinations-
stufe und einer nachfolgenden Reformierstufe behandelt
wird,
5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß aus dem Reformat (Einsatzreformat) eine Kernfraktion
mit dem relativ höchsten Benzolgehalt abdestilliert
wird, daß die beiden übrigen Reformatfraktionen vereinigt
und gemeinsam als Vergaserkraftstoff verwendet werden, und
10 daß dieser Vergaserkraftstoff einen Benzolgehalt von
höchstens etwa 5 Gew.-% aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
das Einsatzreformat eine Siedelage von 40 bis 205 °C und
eine Octanzahl (ROZ bzw. MOZ) von > 98 bzw. 88 aufweist.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
die Siedelage der abzudestillierenden Kernfraktion etwa
65 bis 85 °C beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß bei einer mehrstufig durchgeführten Reformie-
20 rung die erste Stufe unter solchen Betriebsbedingungen
gefahren wird, die für die Benzolbildung besonders günstig
sind, daß nachfolgend die Kernfraktion abdestilliert wird,

und daß die übrigen Fraktionen in nachfolgenden weiteren Reformierstufen gemeinsam unter solchen Bedingungen behandelt werden, daß die Paraffine des dabei anfallenden und insgesamt als der Vergaserkraftstoff verwendeten Reformates möglichst weitgehend isomerisiert sind.

5

RUHRKOHLE AKTIENGESELLSCHAFT, Rellinghauser Straße 1, 4300 Essen 1

Verfahren zur Herstellung eines Vergaserkraftstoffes aus
Kohleleichtöl

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Vergaserkraftstoffes, bei dem kohlestämmiges Leichtöl in einer Raffinationsstufe und einer nachfolgenden Reformierstufe behandelt wird.

- 5 Es ist bekannt, daß aus Kohle gewonnene Vergaserkraftstoffe wegen des molekularen Aufbaus der Kohle aus kondensierten Aromaten hocharomatisch sind und einen relativ hohen Benzolgehalt, nämlich zwischen 10 und 20 Gew.-%, aufweisen.

- 10 Dieser hohe Benzolgehalt ist wegen der toxischen Eigenschaften des Benzols unerwünscht.

- 15 Maßnahmen zur Senkung des Benzolgehaltes laufen darauf hinaus, daß durch Verschneiden mit benzolarmen Vergaserkraftstoffen die Konzentration des Benzols gesenkt wird. Dies setzt voraus, daß benzolarmer Vergaserkraftstoff, meist mineralölstämmigen Ursprungs, zur Verfügung steht, was bei einer autark arbeitenden Kohleverflüssigungsanlage nicht der Fall sein wird.

Davon ausgehend liegt der Erfindung die A u f g a b e zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen,

mit dem unmittelbar ein benzolarmer, hochoctaniger, umweltfreundlicher Vergaserkraftstoff erhalten wird, der bevorzugt ohne Hinzufügen octanzahlerhöhender Zusatzstoffe Octanzahlen (ROZ/MOZ) von mindestens 98/88 aufweist; dieses Verfahren
5 soll also unabhängig von der Verfügbarkeit benzolarmer Zumischkomponenten arbeiten.

Als technische L ö s u n g wird hierzu vorgeschlagen, daß bei einem Verfahren der eingangs genannten Art aus dem Reformat (Einsatzreformat) eine Kernfraktion mit dem relativ
10 höchsten Benzolgehalt abdestilliert wird, daß die beiden übrigen Reformatfraktionen vereinigt und gemeinsam als Vergaserkraftstoff verwendet werden, und daß dieser Vergaserkraftstoff einen Benzolgehalt von höchstens etwa 5 Gew.-% aufweist.

Ein so gewonnener Vergaserkraftstoff hat den Vorteil, daß die
15 Octanzahl trotz der weitgehenden Benzolgehaltsverminderung gleich groß oder größer als die Octanzahl des Einsatzreformates ist, ohne daß hierzu Zumischkomponenten oder die octanzahlerhöhende, umweltschädliche Zusatzstoffe erforderlich sind, wobei ein solcher Vergaserkraftstoff Octanzahlen (ROZ= Research-
20 Octan-Zahl / MOZ=Motoroctanzahl) von 98/88 erreicht und damit als Superkraftstoff nach DIN 51 600 verwendbar ist. Gleichzeitig weist der erfindungsgemäße Vergaserkraftstoff einen im Grunde beliebig geringen, bevorzugt aber höchstens 5 Gew.-%igen Benzolgehalt auf, so daß entsprechenden behördlichen
25 Anforderungen an den Benzolgehalt ohne Schwierigkeiten entsprochen werden kann. Zudem wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gleichzeitig eine mit Benzol hoch angereicherte Fraktion erhalten, die aufgrund ihrer hohen Benzolkonzentration auch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten als wertvoller
30 Chemierohstoff weiterverwendbar ist. Dabei fallen auch Paraffine und Naphthene in hoher Konzentration an, die als Lösungsmittel oder als Einsatz zur Olefinherstellung nach bekannten Verfahren nutzbar sind.

Es wurde überraschend gefunden, daß mittels Rektifikation aus dem kohlestämmigen Reformat stark benzolhaltige Fraktionen separiert werden können, ohne die ROZ/MOZ des übrigen Reformates zu erniedrigen, obwohl das die Octanzahl
5 günstig beeinflussende Benzol entfernt wird.

Das Reformat (Einsatzreformat) wird in bekannter Weise bevorzugt aus Kohleleichtöl wie folgt hergestellt: die Umwandlung der Kohle zu einem Vergaserkraftstoff (Benzin) erfolgt in mehreren Stufen. In einer ersten Stufe, der Sumpf-
10 phase, wird die Kohle in Gegenwart feinverteilter Katalysatoren mittels Wasserstoff unter geeignetem Druck und Temperatur in ein rohes Kohleöl (Mittelöl und Rohbenzin) überführt. Das Rohbenzin wird dann zunächst in einer nachgeschalteten Raffinationsstufe über Raffinationskatalysatoren in Gegenwart
15 von Wasserstoff bei erhöhtem Druck ($50-100 \text{ bar} = 50-100 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) und bei höherer Temperatur ($350-400^\circ \text{ C}$) raffiniert. Bei der Raffination werden die als Katalysatorgifte für den Reformerkontakt wirkenden Heteroatome Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff, die organisch gebunden im Öl vorhanden sind, bis auf geringe
20 Spuren ($< 1 \text{ ppm}$) entfernt. Das raffinierte Benzin besitzt relativ geringe Octanzahlen und erfüllt die nach DIN 51600 geforderten ROZ/MOZ von 98/88 nicht.

Zur Octanzahlverbesserung muß reformiert werden. Das Reformieren erfolgt in bekannter Weise über Reformerkontakte auf Basis
25 Platin oder Platin/Rhenium bei $10-30 \text{ bar} (= 10-30 \cdot 10^5 \text{ Pa})$ Wasserstoffdruck und ca. 500° C . Im Reformier finden zahlreiche Reaktionen wie Isomerisierungs-, Dehydrccyklisierungsreaktionen, Olefinbildung und Aromatisierung statt. Bei den kohlestämmigen Raffinaten, die hohe Konzentrationen von Naphthenen (also
30 hydrierten Aromaten) enthalten, ist die Isomerisierungs-Aromatisierungsreaktion im Reformier vorherrschend. Die Naphthene, das Cyclohexan und Methylcyclopentan bilden im Reformier Benzol.

Je nach den Verfahrensbedingungen im Reformer liegt der Benzolgehalt im Kohlebenzin zwischen 10 und 20 Gew.-%.

Mit einem solchen Einsatzreformat werden nun durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise die vorerwähnten Vorteile erzielt. Dabei weist gemäß einer praktischen Ausführungsform der Erfindung das Einsatzreformat eine Siedelage von 40 bis 200 °C und eine Octanzahl ROZ bzw. MOZ von > 98 bzw. 88 auf. Grundsätzlich ist es aber nicht ausgeschlossen, daß außer dem erwähnten Kohle-Leichtöl auch Naphtha aus einem Kohle-Mittelöl mit dem gleichen Erfolg dem erfindungsgemäßen Verfahren unterworfen wird, wobei dieses Naphtha aber nicht aus einem Hydrocrackprozeß kommen sollte, da ein solches Einsatzprodukt sehr stark isomerisiert ist. Demnach ist auch ein aus einem Kohle-Mittelöl durch sogenannte Hydrotreating erhaltenes Naphtha als ein Kohle-Leichtöl im Sinne der Erfindung zu verstehen, welches dem Reformierschritt und dem erfindungsgemäßen Destillations-schritt unterworfen wird. Die für das Hydrotreating bevorzugten Bedingungen ergeben sich aus der Zeitschrift "Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie", Bd. 36, 1983, Seiten 370 bis 372.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung beträgt die Siedelage der abzudestillierenden Kernfraktion* etwa 65 bis 85 °C.

Gemäß einer anderen Weiterbildung der Erfindung wird bei einer mehrstufig durchgeführten Reformierung die erste Stufe unter solchen Betriebsbedingungen gefahren, die für die Benzolbildung besonders günstig sind, wobei nachfolgend die Kernfraktion abdestilliert wird und die übrigen Fraktionen in nachfolgenden weiteren Reformierstufen gemeinsam

- 5 -

unter solchen Bedingungen behandelt werden, daß das dabei anfallende und insgesamt als Vergaserkraftstoff verwendete Reformat möglichst weitgehend isomerisiert ist. Durch diese Maßnahme werden besonders günstige Ergebnisse im Sinne
5 der Erfindung erzielt.

Ausführungsbeispiel:

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein kohleölstämmiges Reformat (Strom 1 gemäß dem beigefügten Verfahrensschema) mittels Rektifikation in drei Fraktionen zerlegt (Strom 2;
10 3 und 4). Strom 2 besteht aus niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, der je nach Trennwirksamkeit und Fahrweise der Rektifizierkolonne schwankende Benzolanteile erhält, im allgemeinen aber weniger als 5 %.

15 Strom 3 ist eine Fraktion, in der Benzol angereichert ist und die für Kohleöl spezifischen Begleitkohlenwasserstoffe des Benzols enthält. Strom 4 enthält die höher siedenden Kohlenwasserstoffe des Einsatzreformates und je nach Trennwirksamkeit und Fahrweise der Rektifizierkolonne schwankende Benzolteile, im allgemeinen weniger als 5 %.

20 Strom 5, eine Vereinigung der Ströme 2 und 4, stellt den benzolarmen Vergaserkraftstoff mit Benzolgehalten von weniger als 5 % dar.

Zur Rektifikation können die gebräuchlichen Füllkörper- oder Glockenbödenkolonnen eingesetzt werden.

25 Aus Strom 3 kann durch bekannte Extraktionsverfahren das Benzol - in hoher Reinheit - als wertvoller Chemierohstoff gewonnen werden. Die restlichen Anteile, bestehend aus

Paraffinen und Naphthenen, können als Lösungsmittel oder als Einsatz zur Olefinherstellung nach bekannten Verfahren benutzt werden.

Beim Einsatz von 100 Gew.-Teilen (Gew.-Tle) kohlenstämmigen
5 Reformats werden im allgemeinen 5 bis 15 Gew.-Tle Strom
2, 10 bis 25 Gew.-Tle Strom 3 und 60 bis 85 Gew.-Tle
Strom 4 gewonnen. Die Anteile sind jedoch von der Zusammen-
setzung des Reformates abhängig und können bei abweichender
Kohleölaufarbeitung, unter dem Gesichtspunkt der Erzeugung
10 eines benzolarmen Vergaserkraftstoffes, andere Verhältnisse
bilden.

Der Siedeschnitt des Stromes 3 muß so erfolgen, daß letztlich
im Strom 5 ein Benzolgehalt < 5 Gew.-% erhalten wird.

Bei allen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführten
15 Versuchen ergaben die Messungen der ROZ/MOZ der Einzelströme
überraschend, daß der Strom 3 trotz hoher Benzolgehalte
(Benzol ROZ > 100) wesentlich geringere Octanzahlen aufweist,
als das Einsatzreformat, und zwar ROZ/MOZ 83/76. Demzufolge
wird die Octanzahl des Stromes 5 trotz Entfernung des
20 hochoctanigen, aber umweltschädigenden Benzols unerwartet
erhöht.

So werden aus einem kohlestämmigen, in vorbeschriebener
Weise hergestellten, Reformat mit einer ROZ/MOZ von 99,3/
88,0 und einem Benzolgehalt von 12 Gew.-% 19 Gew.-Tle einer
25 Fraktion - von 65 bis 85 °C siedend-isoliert (Strom 3). In
dieser Fraktion waren ca. 50 Gew.-% Benzol enthalten und
es wurden eine ROZ/MOZ von 83/76 gemessen. Der resultierende
benzolarme Vergaserkraftstoff (81 Gew.-Tle, Strom 5) erreichte
eine ROZ/MOZ von 100/89 bei einem Restbenzolgehalt von
30 2,6 Gew.-%. Dabei diente eine 15-bödiges Füllkörperkolonne
mit einem Rücklaufverhältnis von 1 : 2 als Rektifikations-
apparatur.

0155456

I / 1.

VERFAHRENSSCHEMA

