

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **88103755.0**

⑸ Int. Cl.4: **C10G 49/12**

⑱ Anmeldetag: **10.03.88**

⑳ Priorität: **30.03.87 DE 3710021**

㉓ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.10.88 Patentblatt 88/43

㉔ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

㉖ Anmelder: **VEBA OEL**
Entwicklungs-Gesellschaft mbH
Alexander-von-Humboldt-Strasse
D-4650 Gelsenkirchen 2(DE)

㉗ Erfinder: **Merz, Ludwig, Dr.**
Klausener Strasse 18
D-4350 Recklinghausen(DE)
Erfinder: **Niemann, Klaus, Dr.**
Walsumermarkstrasse 92
D-4200 Oberhausen(DE)

㉘ Vertreter: **Lindner, Wolfgang, Dr.**
Alexander-von-Humboldt-Strasse Postfach
20 10 45
D-4650 Gelsenkirchen(DE)

㉙ **Verfahren zur hydrierenden Konversion von Schwer- und Rückstandsölen.**

㉚ Verfahren zur hydrierenden Konversion von Schwer- und Rückstandsölen, Alt- und Abfallölen, in einer Sumpffasenshydrierung.

Durch Zumischung von Abfallölen oder Abfallstoffen zu den Einsatzprodukten der Hydrierung soll eine Wiederverwendung anstelle von Deponierung oder Verbrennung ermöglicht werden.

Es werden Mischungen von Schwer- oder Rückstandsölen mit Alt- und Abfallölen sowie organische Bestandteile enthaltenden Abfallstoffen in bestimmten Gewichtsverhältnissen eingesetzt, wobei ein Additiv in bestimmten Korngrößenbereichen zugegen ist.

EP 0 287 796 A1

Verfahren zur hydrierenden Konversion von Schwer- und Rückstandsölen

In der älteren Patentanmeldung P 3634275.0 wird ein Verfahren zur hydrierenden Konversion von Schwer- und Rückstandsölen, Alt- und Abfallölen sowie ggf. deren Mischungen mit gemahlener Braunkohle und Steinkohle in der Sumpf- bzw. kombinierten Sumpf- und Gasphase mit wasserstoffhaltigen Gasen bei einem Wasserstoffpartialdruck von 50 bis 300 bar, vorzugsweise 150 bis 200 bar, einer Temperatur von 250 bis 500 °C, vorzugsweise 400 bis 490 °C, einem Gas-Öl-Verhältnis von 100 bis 10 000 Nm³/t, vorzugsweise 1 000 bis 5 000 Nm³/t flüssiger und fester Einsatzprodukte unter Zusatz wenigstens eines Additivs in Mengen von 0,5 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge flüssiger und fester Einsatzprodukte vorgeschlagen und zwecks Erhöhung des spezifischen Durchsatzes der Sumpffasereaktoren das Additiv in zwei unterschiedlichen Korngrößenbereichen zugesetzt.

Ein Verfahren zur Aufarbeitung von kohlenstoffhaltenden Abfällen und Biomasse durch Hydrierung derselben bei erhöhter Temperatur und einem Wasserstoffdruck von wenigstens 1 bar ist in der Europäischen Patentanmeldung, Veröffentlichungs-Nr. 0 182 309 A1, beschrieben.

Bei der hydrierenden Konversion von Schwer- und Rückstandsölen, Alt- und Abfallölen, insbesondere in Mischung mit organischen oder synthetischen Stoffen, die in eine feindisperse Verteilung gebracht werden müssen, bevor sie in die Sumpffaserehydrierung eingespeist werden, zeigt sich, daß es Schwierigkeiten bereitet, eine ausreichende Füllung der Sumpffasereaktoren, wie sie sich in dem beobachteten Druckabfall über die Reaktorhöhe ausdrückt, zu erreichen.

Ausgehend von diesem Erkenntnis ist es ein Ziel der Erfindung, durch Zumischung der Abfallöle oder Abfallstoffe zu den Einsatzprodukten der Hydrierung von Rückstandsöl oder Schweröl auf Mineralölbasis, ggf. in Mischung mit feingemahlener Kohle, in der Hydrierung ein Syncrude herzustellen, dessen Eigenschaften im wesentlichen durch die Produkte aus dem Rückstandsöl bestimmt sind. Damit sollen die mit der Entsorgung der vorgenannten Abfallöle oder Abfallstoffe durch Deponie oder thermische Verbrennungsverfahren verbundenen evidenten Probleme vermieden werden.

Weitere Merkmale, Ziele und die verschiedenen Vorteile der Erfindung sind aus der folgenden Beschreibung und den Patentansprüchen ersichtlich.

Gegenstand der Erfindung ist bei einem Verfahren zur hydrierenden Konversion der eingangs angegebenen Art, Mischungen von

a) Schwer- oder Rückstandsölen bei einem Durchsatz von 0,1 bis 2 t·m³·h bezogen auf Schwer- oder Rückstandsöl und

b) Alt- und Abfallölen sowie

c) organischen oder synthetischen, unvernetzte oder auch vernetzte Kohlenstoffketten aufweisenden Stoffen im Gewichtsverhältnis a) zu b), a) zu c) oder a) zu b) + c) von 100 : 1 bis 1 : 1,5 einzusetzen.

Mit Vorteil können die Komponenten auch im Gewichtsverhältnis a) + b) zu c) von 100 : 1 bis 1 : 1,5 eingesetzt werden.

Insbesondere können Klärschlämme aus Vorklärbecken, biologischer Klärung, Faultürmen, Lackschlämme, halogenhaltige Lösungsmittel bzw. deren Destillationsrückstände oder aus Recycling-Prozessen, PCB-haltige bzw. halogenhaltige Altöle, die auch feststoffhaltig sein können, Transformatoren-Öle, Hydraulik-Öle, organische Rückstände aus Chemisch-Reiniger-Betrieben, organische Rückstände aus der Teile-Entfettung oder Reinigungsbädern, Deponie-Sickeröle, Bilgenöle, Tankreinigungsrückstände, Kunststoffe bzw. Altkunststoffe der Druckhydrierung unter den typischen Bedingungen einer Sumpffaserehydrierung in einer Kaskade von Sumpffaserehydrierreaktoren oder in einem einzigen Hydrierreaktor mit einem oder mehreren nachgeschalteten Heißabscheidern oder einer kombinierten Sumpffasere-Gasphasenhydrierung unterworfen werden.

Das vorliegende Verfahren der Zumischung von Abfallölen oder Abfallstoffen, d. h. organischen oder synthetischen, unvernetzte oder auch vernetzte Kohlenstoffketten aufweisenden Stoffen zu dem beispielsweise aus Rückstandsöl, Schweröl oder Vakuumrückstand bestehenden Einsatzstrom von Hydrieranlagen bzw. der Zumischung als Seitenstrom in den Hydrierreaktor hat die folgenden Vorteile.

Die Hydrierwärme, die bei der Konversion der schweren Öle entsteht, wird zur Umwandlung und Dekontamination der Abfallöle oder Abfallstoffe unter den Bedingungen der Sumpffaserehydrierung genutzt. Bei der hydrierenden Behandlung solcher Abfallöle oder Abfallstoffe ist im Normalfall nur eine geringe Wärmetönung zu erwarten. Dadurch wird das Vorheizersystem einer typischen Anlage zur Sumpffaserehydrierung signifikant entlastet.

Die in den Hydrierreaktoren beim Betrieb aufrechterhaltene Blasensäule ist geeignet, auch feststoffhaltige Abfallöle zu verarbeiten, indem die stabile Fluidynamik der Mischung von Rückstandsöl oder Schweröl auf Mineralölbasis mit dem Hydriergas als "tragende" Komponente genutzt wird.

Bei Zumischung der Abfallöle oder Abfallstoffe zum Rückstandsöl auf Mineralölbasis entsteht in der Hydrieranlage ein Syncrude, das in gängigen Raffineriestrukturen weiter verarbeitet werden kann.

Mit dem vorgeschlagenen Verfahren gelingt es, Abfallöle oder Abfallstoffe, die als Sondermüll einzustufen sind, derartig zu entsorgen, daß die in diesen Stoffen enthaltenen kohlenstoffhaltigen Bestandteile, insbesondere auch Kohlenwasserstoffketten erhalten bleiben.

Gleichzeitig erfolgt eine weitgehende Entfernung sogenannter Heteroatome, insbesondere Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff sowie von Halogenen durch Überführung in die entsprechenden Wasserstoffverbindungen, Übergang in die Gasphase und deren Ausschleusung mit dem Abwasser, in dem sich die Halogenwasserstoffe sowie Ammoniak und Schwefelwasserstoff ganz oder teilweise lösen.

Die Gehalte der Einsatzstoffe an Schwermetallen oder aschebildenden Bestandteilen werden in den an die Sumpffphasenhydrierung anschließenden Heißabscheidersystemen wirksam in den Rückstand überführt. Je nach Art der Einsatzstoffe handelt es sich um unterschiedliche Mengen, beispielsweise sind bei feststoffhaltigen Altölen oder Klärschlämmen erhöhte Mengen an Aschebildnern und Schwermetallen über den Rückstand auszuschleusen.

Die genannten, die kondensierte Phase bildenden Einsatzstoffe können in einer speziellen Fahrweise auch mit Kohle im Gewichtsverhältnis von 20 : 1 bis 1 : 1,5, vorzugsweise 5 : 1 bis 5 : 4 eingesetzt werden.

Bei Einsatz eines Additivs in Form eines kohlenstoffhaltigen, oberflächenreichen suspendierten Feststoffes in die Sumpffphasenhydrierung in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5,0 Gew.-% ist es bevorzugt, Braunkohlenkokse aus Schacht- und Herdöfen, Ruße aus der Vergasung von Schweröl, Steinkohle, Hydrierrückständen oder Braunkohle und die daraus erzeugten Aktivkokse, Petrolkoks sowie Stäube aus der Winklervergasung von Kohle Verwendung finden zu lassen.

Mit Vorteil können die eingesetzten kohlenstoffhaltigen Additive mit Lösungen von Metallsalzen, von Metallen der 1. bis 8. Nebengruppe sowie der 4. Hauptgruppe des periodischen Systems der Elemente, vorzugsweise Eisen, Kobalt, Nickel, Vanadium oder Molybdän imprägniert sein.

Es kann auch zweckmäßig sein, als Additiv 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5,0 Gew.-% Rotmasse, Eisenoxide, Elektrofilterstäube und Zyklonstäube aus der Metalloder Erzaufarbeitung einzusetzen. Diese Massen können als solche oder auch nach Vorbehandlung, beispielsweise Sulfidierung u. dgl. eingesetzt werden.

Durch die Zugabe der kohlenstoffhaltigen, oberflächenreichen Additive in die Sumpffphasenhydrierung werden auch Reaktionen der Hydrodemetallisation und der Hydrodesulfurierung begünstigt, die zu einer Ausschleusung der metallhaltigen oder aschebildenden Bestandteile mit dem Heißabscheiderrückstand führen. In dieser Form erfahren diese Bestandteile eine Überführung in einen Zustand, der leichter zu handhaben ist, als in dem Ausgangsmaterial. Darüber hinaus sind diese Bestandteile im Heißabscheiderrückstand soweit angereichert, daß sie beispielsweise auch nach metallurgischen Verfahren wiedergewonnen werden können.

Bevorzugt ist es, das Additiv in zwei scharf nach dem Kornspektrum getrennten Fraktionen einzusetzen, es kann aber auch in einer kontinuierlichen Korngrößenverteilung mit dem entsprechenden Großkornanteil von 100 µm oder größer eingesetzt werden.

Bei der Hydrierung von Mischungen aus Schwer- oder Rückstandsölen, Alt- oder Abfallölen mit Klärschlämmen, wobei das Gewichtsverhältnis Öl zu Klärschlamm, vorzugsweise von 10 : 1 bis 1 : 1,5 liegt, kann ein Klärschlamm eingesetzt werden, der einen entsprechenden Anteil an Grobkornfraktion von 100 µm oder größer enthält. Der Klärschlamm kann das Additiv ganz oder teilweise ersetzen.

Der Anteil der Grobkornfraktion kann 20 Gew.-% oder mehr des zugesetzten Additivs betragen, wobei hierunter sowohl kohlenstoffhaltige, oberflächenreiche, suspendierte Feststoffe als auch die vorgenannten Rotmassen, Eisenoxide, Elektrofilterstäube und Zyklonstäube verstanden sein sollen.

Aufgrund des während der Betriebsphase auftretenden Anreicherung des Grobkornanteils des zugesetzten Additivs kann hier ein Anteil von kleiner oder gleich 20 Gew.-% Grobkornanteil der laufend zuzusetzenden Additivmenge ausreichend sein.

Bei der hydrierenden Konversion von Mischungen von Schwer- oder Rückstandsölen, Alt- oder Abfallölen in Mischung mit den genannten weiteren Einsatzstoffen sowie in Gegenwart von Braun- oder Steinkohlen im Sinne der sogenannten Coprocessing-Fahrweise sind Gewichtsverhältnisse von Öl zu Kohle von 5 : 1 bis 1 : 1,5 vorteilhaft, wobei ein dem zuzusetzenden Anteil der Grobkornfraktion des Additivs entsprechender Teil der Kohle in Korngrößen von 100 µm oder größer eingesetzt werden kann.

Die Zugabe von Neutralisationsmitteln, die aufgrund der evtl. vorhandenen Halogenbestandteile der eingesetzten Abfallöle oder Abfallstoffe zur Neutralisation der gebildeten Halogenwasserstoffe erforderlich ist, erfolgt bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 5,0 Gew.-% von Verbindungen, die mit Halogenwasserstoff durch Neutralisation Salze bilden oder in wäßriger Lösung Hydroxidionen abspalten.

Die für diesen Zweck zuzugebenden Verbindungen werden vorzugsweise zusammen mit Wasser an

geeigneter Stelle in den Abstrom des Sumpfphasenreaktors eingespritzt und können als wäßrige Lösung der entsprechenden Halogenide, beispielsweise durch Phasentrennung, in den sogenannten Kaltabscheidern aus dem Verfahren ausgeschleust werden.

Es ist bevorzugt, als Verbindung, die mit Halogenwasserstoff durch Neutralisation Salze bildet oder in wäßriger Lösung Hydroxidionen abspaltet, 0,01 bis 5,0 Gew.-% Natriumsulfid in Form der wäßrigen Lösung, in Suspension mit Ölen oder dgl. zuzugeben.

Im Falle der Zugabe von Klärschlamm als einer bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens wird zweckmäßig bis auf Wassergehalte von kleiner 10,0 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 2,0 Gew.-% getrocknet und falls notwendig, durch Mahl-, Sieb- und/oder Sichtungsprozesse von groben Fremdkörpern befreit und auf eine Körnung von kleiner 1,0 mm, vorzugsweise kleiner 0,5 mm gebracht. Der so behandelte Klärschlamm kann ein zugesetztes Einwegadditiv ganz oder teilweise ersetzen. Das Einwegadditiv wird je nach angestrebter Konversionsrate und Koksbildungsneigung des Einsatzmaterials nach Art und Zusatzmenge ausgewählt.

Das vorliegende Verfahren zur hydrierenden Konversion von Schwer- und Rückstandsölen, in Mischung mit kommunalen oder auch industriellen Klärschlämmen in der Sumpf- bzw. kombinierten Sumpf- und Gasphase wird zweckmäßig so durchgeführt, daß eine Hochdruckpumpe das Öl bzw. das Öl-Feststoffgemisch einschließlich des Additivs in den Hochdruckteil der Anlage fördert. Wasserstoffhaltiges Kreislaufgas und Frischwasserstoff werden aufgeheizt und beispielsweise dem Rückstandsöl im Hochdruckteil zugemischt. Das Reaktionsgemisch durchströmt zur Ausnutzung der Reaktionswärme der Reaktionsprodukte eine Regeneratorbatterie und einen Spitzenerhitzer und gelangt dann in die Sumpfphasenreaktoren. Das Reaktorsystem besteht beispielsweise aus drei in Reihe geschalteten, senkrechtstehenden Leerrohrreaktoren, die mit Flußrichtung von unten nach oben beschickt werden. Hier erfolgt die Konversion bei Temperaturen zwischen vorzugsweise 400 bis 490 °C und einem Wasserstoffpartialdruck von 50 bis 350 bar. Durch Kaltgaseinspeisung ist eine quasi-isotherme Fahrweise der Reaktoren möglich.

In nachgeschalteten Heißabscheidern, die auf annähernd gleichem Temperaturniveau betrieben werden wie die Reaktoren, wird der nichtkonvertierte Anteil der eingesetzten Schwer- und Rückstandsöle sowie der Feststoffe von den unter Prozeßbedingungen gasförmigen Reaktionsprodukten getrennt. Das Sumpfprodukt der Heißabscheider wird in einer mehrstufigen Flash-Einheit entspannt. Im Falle des kombinierten Betriebes von Sumpf- und Gasphase werden das Kopfprodukt der Heißabscheider, die Flash-Destillate sowie evtl. mitzuverarbeitende Rohöldestillatfraktionen vereinigt und den nachgeschalteten Gasphasenreaktoren zugeführt. Unter vorzugsweise gleichem Gesamtdruck wie in der Sumpfphase erfolgt ein Hydrotreating oder auch mildes Hydrocracken an einem katalytischen Festbett beispielsweise unter sogenannten trickle flow-Bedingungen. Nach intensiver Kühlung und Kondensation werden Gas und Flüssigkeit in einem Hochdruck-Kaltabscheider getrennt. Nach Phasentrennung kann an dieser Stelle das Abwasser aus dem Verfahren ausgeschleust werden. Das Flüssigprodukt wird entspannt und in raffinierüblichen Prozessen weiterverarbeitet.

Die gasförmigen Reaktionsprodukte (C1-bis C4-Gase, H₂S, NH₃, Halogenwasserstoffe) reichern sich in dem Prozeßgas an, wobei die wasserlöslichen Bestandteile mit dem Abwasser und die C1-bis C4-Gase entsprechend ihrer Löslichkeit zweckmäßig in einer Ölwäsche ausgeschleust werden. Der in dem Prozeßgas verbleibende Wasserstoff mit geringen Mengen an Inertgasen und sonstigen gasförmigen Bestandteilen wird als Kreislaufgas zurückgeführt.

Beispiel 1

45

In einer kontinuierlich betriebenen Hydrieranlage mit drei hintereinandergeschalteten vertikalen Sumpfphasenreaktoren ohne Einbauten wurde der Vakuumrückstand eines venezolanischen Schweröls unter Zusatz von 2,0 Gew.-% Braunkohlenkoks mit einer Kornobergrenze bei 40 µm und Zumischung von 10 % Klärschlamm (getrocknet auf kleiner 2,0 % Restfeuchte, gemahlen und abgesiebt auf kleiner 150 µm) mit 1,5 m³H₂ pro kg Rückstand und einem Wasserstoffpartialdruck von 190 bar umgesetzt. Zur Erzielung einer Rückstandskonversionsrate (Umsatz) von 90 % wurde eine mittlere Temperatur über die hintereinandergeschalteten Sumpfphasenreaktoren von 465 °C eingestellt. Der spezifische Durchsatz betrug 0,54 kg.l. h (500 °C⁺).

55 In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

<u>Betriebsbedingungen</u>	
5	Temperatur LPH 465 °C
	spez. Durchsatz 0,54 t/m ³ h Öl mit Siedebereich 500 °C ⁺
	Additiveinsatz 2,0 Gew.-% bezogen auf Öleinsatz
10	Klärschlammeseinsatz 10,0 Gew.-% bezogen auf Öleinsatz
<u>Ausbeute</u>	
15	Konversion 500 °C ⁺ Öl 90,2 %
	C ₁ -C ₄ Gase 7,6 % v. E.
	Konversion Klärschlamm größer 70 %
20	(organischer Anteil)

Beispiel 2:

25

In einer kontinuierlich betriebenen Hydrieranlage mit einem Sumpfphasereaktor ohne Einbauten wird ein Vakuumrückstand aus Nahost-Rohöl zusammen mit 15 Gew.-% einer gebrauchten Industriereinigerlösung mit einem Chlorgehalt von 4 Gew.-% und 15 Gew.-% Klärschlamm (getrocknet auf kleiner 2 Gew.-% Restfeuchte) mit 1,5 m³ H₂ pro kg eingesetzter Maische bei 210 bar Wasserstoffpartialdruck umgesetzt. Der Klärschlamm wurde so aufgemahlen, daß 90 % des Materials im Kornspektrum kleiner 90 µm und 10 % zwischen 100 und 150 µm haben. Zur Einbindung des Chlors wurden 1 Gew.-% Na₂S bezogen auf Maische kontinuierlich zudosiert. Bei 465 °C im Sumpfphasereaktor wurde der Vakuumrückstand zu 91 Gew.-% in leichtersiedende Produkte umgewandelt. Diese Produkte enthalten weniger als 1 Gew.-% ppm Chlor, der organische Anteil des Klärschlammes ist zu mehr als 75 Gew.-% in flüssige Produkte umgesetzt. Eine Kohlenwasserstoffgasbildung (C₁ -C₄) von 8,1 Gew.-% bezogen auf eingesetzte Maische wurde dabei beobachtet.

Beispiel 3:

40

In einer kontinuierlich betriebenen Hydrieranlage mit einer kombinierten Sumpf-/Gasphasenhydrierung wird ein venezolanischer Vakuumrückstand zusammen mit 30 Gew.-% (bezogen auf Vakuumrückstand) einer gebrauchten Metallentfettungslösung umgesetzt. Die aromatische und phenolhaltige Entfettungslösung weist einen Chlorgehalt von 1,02 Gew.-% auf und Gehalte an Sauerstoff von 3,7 Gew.-%, an Stickstoff von 0,92 Gew.-% und Schwefel von 0,98 Gew.-%, der Anteil kleiner 200 °C siedend beträgt 44 Gew.-%, der Anteil der Fraktion 200 bis 350 °C 22 Gew.-%. Die Umsetzung in der Sumpfphasenhydrierung erfolgt unter Zusatz von 2 Gew.-% eines Braunkohlenkokes als Additiv mit Korngrößen von 1,5 Gew.-% kleiner als 90 µm und 0,5 Gew.-% von 100 bis 400 µm bei einem spezifischen Durchsatz von 0,5 kg/l.h (bezogen auf Vakuumrückstand), einem H₂-Öl-Verhältnis von 2000 Nm³/t und einem Wasserstoffpartialdruck von 200 bar. Bei 465 °C wurde der eingesetzte Vakuumrückstand zu 90 Gew.-% in leichtersiedende Produkte (weniger als 500 °C) umgewandelt. Das Primärprodukt der Sumpfphasenhydrierung weist einen Chlorgehalt von weniger als 1 Gew.-% ppm auf. Durch Zusatz der doppelt stöchiometrischen Menge von Natriumsulfid wird das in der Metallentfettungslösung enthaltene Chlor als Natriumchlorid mit einem Heißabscheiderfeststoff ausgetragen. Das Primärprodukt der Sumpfphasenhydrierung wird in der direkt angekoppelten Gasphasen-

hydrierung bei 380 °C und einer Katalysatorbelastung von 2,0 kg:kg.h einer katalytischen Festbettraffination an einem handelsüblichen Raffinationskontakt unterworfen. Das erzeugte Gesamtprodukt nach der Gasphasenhydrierung ist phenolfrei und frei von Chlor, der Gehalt an Schwefel und Stickstoff ist kleiner 0,1 Gew.-%.

5

Beispiel 4:

10 In einer kontinuierlich betriebenen Hydrieranlage mit einem Sumpffasereaktor ohne Einbauten wird ein venezolanischer Vakuumrückstand zusammen mit 10 Gew.-% eines Destillationsrückstandes aus dem Lösungsmittelrecycling (bei 100 °C im Vakuum getrocknet, gemahlen und abgesiebt auf kleiner 150 µm, wovon 75 Gew.-% eine Teilchengröße kleiner 90 und 25 Gew.-% eine Teilchengröße von 100 bis 150 µm aufweisen) bei einem spezifischen Durchsatz von 0,5 kg Maische:l.h, einem H₂ Öl-Verhältnis von 3000
15 Nm³:t und einem Wasserstoffpartialdruck von 200 bar umgesetzt. Bei 456 °C wird der eingesetzte Vakuumrückstand zu 94 Gew.-% in leichtersiedende Produkte umgesetzt. Der organische Anteil des Destillationsrückstandes (Aschegehalt: 17 Gew.-%, Kohlenstoffgehalt: 54 Gew.-%, Wasserstoffgehalt: 6,5 Gew.-%, Schwefelgehalt: 0,2 Gew.-%, Rest: Stickstoff und Sauerstoff) wird zu über 80 Gew.-% in Flüssigprodukte und Gase umgesetzt.

20

Ansprüche

1. Verfahren zur hydrierenden Konversion von Schwer- und Rückstandsölen, Alt- und Abfallölen, sowie
25 ggf. deren Mischungen mit gemahlene Braun- und Steinkohlen in der Sumpf- bzw. kombinierten Sumpf- und Gasphase mit wasserstoffhaltigen Gasen bei einem Wasserstoffpartialdruck von 50 bis 350 bar, vorzugsweise 150 bis 200 bar, einer Temperatur von 250 bis 500 °C, vorzugsweise 400 bis 490 °C, einem Gasöl-Verhältnis von 100 bis 10 000 Nm³:t, vorzugsweise 1 000 bis 5 000 Nm³:t flüssiger und fester Einsatzprodukte unter Zusatz wenigstens eines Additivs in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die
30 Gesamtmenge flüssiger und fester Einsatzprodukte und in zwei unterschiedlichen Korngrößenbereichen als Feinkornfraktion mit einer Korngröße von 90 µm oder weniger und als Grobkornfraktion mit einer Korngröße von 100 µm bis 1000 µm, vorzugsweise 100 bis 500 µm, dadurch gekennzeichnet, daß Mischungen von

a) Schwer- oder Rückstandsölen bei einem Durchsatz von 0,1 bis 2 t:m³.h bezogen auf Schwer- oder Rückstandsöl und
35 b) Alt- und Abfallölen sowie
c) organischen oder synthetischen, unvernetzte oder auch vernetzte Kohlenstoffketten aufweisenden Stoffen

im Gewichtsverhältnis a) zu b), a) zu c) oder a) zu b) + c) von 100 : 1 bis 1 : 1,5 eingesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem Gewichtsverhältnis a) + b) zu
40 c) von 100 : 1 bis 1 : 1,5 gearbeitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Klärschlämme aus Vorklärbecken, biologischer Klärung, Faultürmen, Lackschlämme, halogenhaltige Lösungsmittel bzw. deren Destillationsrückstände oder aus Recycling-Prozessen, PCB-haltige bzw. halogenhaltige Altöle, die auch feststoffhaltig sein können, Transformatoren-Öle, Hydraulik-Öle, organische Rückstände aus Chemisch-Reiniger-Betrieben,
45 organische Rückstände aus der Teile-Entfettung oder Reinigungsbädern, Deponie-Sickeröle, Bilgenöle, Tankreinigungsrückstände, Kunststoffe bzw. Altkunststoffe, Kunststoff-Produktionsabfälle eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Kohle und die übrigen Einsatzstoffe im Gewichtsverhältnis von 1 : 20 bis 1,5 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis 4 : 5 eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Sumpffasenshydrierung 0,5 bis 5,0
50 Gew.-% eines kohlenstoffhaltigen, oberflächenreichen suspendierten Feststoffes als Additiv verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Additiv Braunkohlenkokse aus Schacht- und Herdöfen, Ruße aus der Vergasung von Schweröl, Steinkohle, Hydrierrückständen oder Braunkohle und die daraus erzeugten Aktivkokse, Petrolkoks, Stäube aus der Winklervergasung von Kohle Verwendung
55 finden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten kohlenstoffhaltigen Additive mit Metallsalzlösungen der 1. bis 8. Nebengruppe sowie der 4. Hauptgruppe des periodischen Systems der Elemente, vorzugsweise Eisen, Kobalt, Nickel, Vanadium, Molybdän imprägniert sind.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Additiv 0,5 bis 5,0 Gew.-% Rotmasse, Eisenoxide, Elektrofilterstäube und Zyklonstäube aus der Metall- Erzaufarbeitung eingesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Grobkornfraktion 20 Gew.-% oder mehr des zugesetzten Additivs beträgt.

5 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein dem zuzusetzenden Anteil der Grobkornfraktion des Additivs entsprechender Teil der Kohle in Korngrößen von 100 μm oder größer eingesetzt wird.

10 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0,01 bis 5,0 Gew.-% einer Verbindung, die mit Halogenwasserstoff durch Neutralisation Salze bildet oder in wäßriger Lösung Hydroxidionen abspaltet, mit den Einsatzprodukten zugegeben werden.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung, die mit Halogenwasserstoff durch Neutralisation Salze bildet oder in wäßriger Lösung Hydroxidionen abspaltet, zusammen mit Wasser in den Abstrom des Sumpfphasenreaktors eingespritzt wird.

15 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß 0,01 bis 5,0 Gew.-% Na_2S zugegeben werden.

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 88103755.0
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X, D	EP - A1 - 0 182 309 (UNION RHEINISCHE BRAUNKOHLE KRAFTSTOFF AG) * Patentansprüche 1-5, 7-14, 17; Seite 4, Zeilen 8-38; Seite 6, Zeilen 6-20 * ----	1, 3, 5- 8, 11, 13	C 10 G 49/12
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 10 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 03-08-1988	Prüfer BÖHM
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			