

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88105773.1**

51 Int. Cl. 4: **C10G 1/08 , C10G 1/00**

22 Anmeldetag: **12.04.88**

30 Priorität: **31.07.87 DE 3725367**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.02.89 Patentblatt 89/05

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

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

72 Erfinder: **Wolowski, Eckard, Dr.**
Kettwiger Strasse 11
D-4330 Mülheim-Ruhr(DE)
Erfinder: **Mirtsch, Frank, Dr.**
Ruhehorst 41
D-4250 Bottrop 2(DE)

54 **Verfahren zur Hydrierung kohlenstoffhaltiger Einsatzstoffe.**

57 Bei der Hydrierung kohlenstoffhaltiger Einsatzstoffe werden durch Einbringen des Na_2S als wässrige Lösung in den Aufheizpfad oder vor bzw. in den Sumpphasereaktor Ausfällungen und Verstopfungen vermieden. Der Kaltslop wird - vorteilhaft gemeinsam mit der wässrigen Na_2S -Lösung - in den Aufheizpfad oder vor bzw. in den Sumpphasereaktor eingespeist. Alternativ wird der Kaltslop - vorteilhaft gemeinsam mit dem Vakuumgasöl - in den Heißabscheiderkopfproduktstrom entweder vor oder nach dem Mischewärmeaustauscher eingespeist und über den Gasphasereaktor gefahren.

EP 0 301 172 A2

Verfahren zur Hydrierung kohlenstoffhaltiger Einsatzstoffe

Die Erfindung betrifft die Einbringung von Alkalispendern, speziell als Natriumverbindung, und Kaltslop in den gemeinsamen Hochdruckkreislauf einer Sumpffphasehydrierung mit integrierter Gasphasehydrierung.

Bei der Hydrierung von kohlenstoffhaltigen Einsatzstoffen - Kohle, Teeren, schwersiedenden Ölen - wird den Einsatzstoffen außer einem Katalysator auch ein Alkalispender, speziell als Natriumverbindung zugeführt, damit das Chlor aus den Einsatzstoffen chemisch gebunden und gemeinsam mit dem Hydrierrückstand aus dem Prozeß herausgeschleust wird. Anderenfalls können im Kondensationspfad der Ölprodukte Chlorkorrosion und Salz-
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

Als Alkalispender wird außer Na_2S auch Soda (Na_2CO_3) verwendet. Soda hat jedoch gegenüber Na_2S den Nachteil, daß Soda einen spezifisch geringeren Natrium-Anteil hat und die Alkalität gegenüber Na_2S reduziert ist.

Durch Alkalieinspeisung als wässrige Na_2S -Lösung wird Chlor gebunden und Salz-
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

Na_2S in fester oder geschmolzener Form hat eine schlechte Lösbarkeit in raffiniertem Lösungsmittel. Es entstehen Verstopfungen im Bereich der Anmischung. Wird Na_2S in wässriger Lösung in den Aufheizpfad oder in den Sumpffphasereaktor eingespeist, treten diese Schwierigkeiten nicht auf.

Bei dem Betrieb der Sumpffphasehydrierung mit integrierter Gasphasehydrierung fällt auch Kaltslop - ein Gemisch aus z.T. nichtraffinierten Produktölen und phenolhaltigem Wasser - an. Die-

ser Kaltslop wird nicht - wie sonst üblich bei der Sumpffphasehydrierung - in der atmosphärischen Destillation, in welcher die raffinierten Ölprodukte und ggf. das raffinierte Lösungsmittel in Siedefrak-
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

D. h. Kaltslop enthält unraffinierte Öle und phenolhaltiges Prozeßwasser, welche in der atmosphärischen Destillation nicht mit den raffinierten Ölen in Berührung gebracht werden. Nach der Erfindung wird der Kaltslop über die Gasphasehydrierung gefahren und raffiniert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Alkalispender - speziell Na_2S - unter Vermeidung einer Ausfällung und Verstopfung in den Hochdruckkreislauf einzuspeisen und weiterhin die Kaltslopauferarbeitung ohne Verwendung einer zusätzli-
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

Die Aufgabe der Alkalispenderzufuhr wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Alkalispender - speziell Na_2S - als wässrige Lösung in den Aufheizpfad oder vor dem Sumpffphasereaktor oder in den Sumpffphasereaktor eingespeist wird, wo eine Aufheizung und Verdampfung der wässrigen Na_2S -Lösung stattfindet. Das Na_2S liegt dann in
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

Die Kaltslopauferarbeitung bei der Sumpffphasehydrierung mit integrierter Gasphasehydrierung wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Kaltslop in den Aufheizpfad oder vor dem Sumpffphasereaktor oder in den Sumpffphasereaktor eingespeist wird.

Zweckmäßig erfolgt eine gemeinsame Einspeisung von wässriger Na_2S -Lösung und Kaltslop in den Prozeß, um zusätzliche Hochdruckeinspeisepumpen einzusparen.

Soll der Kaltslop getrennt von der Na_2S -Lösung in den Hochdruck-Kreislauf eingespeist werden, so erfolgt die Kaltslopzugabe zweckmäßig in das Heißabscheiderkopfprodukt. Auf diese Weise unterstützt die Kaltslopzugabe gleichzeitig die Temperatureinstellung im Gasphasereaktor.

In Fig. 1 wird ein Anwendungsbeispiel aus der Kohlehydrierung mit integrierter Raffinationsstufe dargestellt.

Die Maische (1), bestehend aus gemahlener Kohle, Katalysator und Öl, wird mit einem Teilstrom des Hydriergases (2) in den Maischewärmeaustauschern (24), (25) durch indirekten Wärmeaustausch mit dem Heißabscheiderkopfproduktstrom (9) und dem Gasphaseproduktstrom (10), aufgewärmt. Der größte Teil des Hydriergases, bestehend aus Kreislaufgas (15) und Frischwasserstoff (17), wird als Strom (5) in den Gaswärmeaustauschern (26), (28), (29) und dem Aufheizofen (30) aufgeheizt und gemeinsam mit der vorgewärmten Maische dem
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

Sumpfasereaktor (31) zugeführt. Die wässrige Na_2S -Lösung wird allein oder gemeinsam mit dem Kaltslop als Strom (18) mittels Hochdruckpumpe (37) in den Sumpfasereaktor geleitet. Die Aufheizung bzw. Verdampfung von wässriger Na_2S -Lösung und Kaltslop im Sumpfasereaktor (31) dient gleichzeitig zur teilweisen Abführung der Reaktionswärme und reduziert somit die benötigte Quenchgasmenge (16) zur Temperatureinstellung im Sumpfasereaktor.

Die wässrige Na_2S -Lösung kann auch mit dem Kaltslop als Strom (19) vor den Sumpfasereaktor (31) oder als Strom (20) zwischen den Mischwärmeaustauschern (24) und (25) eingespeist werden. Bei zeitlich unterschiedlichen Kaltslop mengen wird mit dem Ofen (30) eine konstante Temperatur des Reaktoreinsatzes (7) eingestellt.

Alternativ wird der Kaltslop - allein oder gemeinsam mit Vakuumgasöl mittels Hochdruckpumpe (38) in den Heißabscheiderkopfproduktstrom (9) eingespeist. Durch unterschiedliche Einspeisungen als Stoffstrom (21) vor oder als Stoffstrom (22) nach dem Mischwärmeaustauscher (25) können unterschiedliche Wärmeübertragungsleistungen des Wärmeaustauschers (25) kompensiert werden. Hierdurch wird eine konstante Temperatureinstellung im Gasphasereaktor (33) erleichtert.

Durch die Einspeisung der wässrigen Na_2S -Lösung in den Prozeß wird das Chlor weitgehend in den Abschlamm (8) gebunden. Somit wird die Salzbildung im Stoffstrom (10) und im Gaswärmeaustauscher (28) verhindert. Eine Wassereinspritzung zur Vermeidung von Salzbildung oder zur Auflösung von Salzen ist bei Normalbetrieb nicht notwendig. Präventiv kann die Einspritzung von VE-Wasser (23) hinter den Zwischenabscheider (34) in den Stoffstrom (12) dann von Nutzen sein, wenn die Dosierung der Na_2S -Lösung auf Schwankungen des Chlorgehaltes durch zeitlich bedingten Nachlauf nicht abgestimmt ist. Außerdem unterstützt die VE-Wassereinspritzung die Auswaschung von Ammoniak im Kreislaufgas, was sich auf das Salzgleichgewicht in unterdrückender Richtung wünschenswert auswirkt. Mittels Dichteunterschiede erfolgt dann eine Trennung von Kaltöl (13) und Wasser (14) im Kaltabscheider (35) in an sich bekannter Weise.

Ansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung kohlenstoffhaltiger Einsatzstoffe mit wasserstoffhaltigen Gasen als Hydriergas unter den Bedingungen einer Sumpfasereaktorhydrierung bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Anwesenheit eines Katalysators oder auch eines Additivs mit nachgeschalteter

Heißabscheiderstufe und integrierter Gasphasehydrierstufe unter Einspeisung von Alkalispendern - speziell als Natriumverbindung - zur Verhinderung von Chlorkorrosion und Salzbildung im Kondensationspfad der Gasphasehydrierprodukte, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkalispender als wässrige Na_2S -Lösung in den Aufheizpfad der Einsatzstoffe oder vor bzw. in den Sumpfasereaktor eingespeist wird und Kaltslop in den Aufheizpfad der Einsatzstoffe oder vor bzw. in den Sumpfasereaktor oder in den Heißabscheiderkopfproduktstrom eingespeist wird.

2. Verfahren, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Na_2S -Lösung allein oder gemeinsam mit dem Kaltslop in den Aufheizpfad eingespeist wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Na_2S -Lösung allein oder gemeinsam mit dem Kaltslop vor oder in den Sumpfasereaktor eingespeist wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Kaltslop allein oder gemeinsam mit Vakuumgasöl in den Heißabscheiderkopfproduktstrom vor dem Mischwärmeaustauscher (25) eingespeist wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Kaltslop allein oder mit Vakuumgasöl in den Heißabscheiderkopfproduktstrom nach dem Mischwärmeaustauscher (25) eingespeist wird.

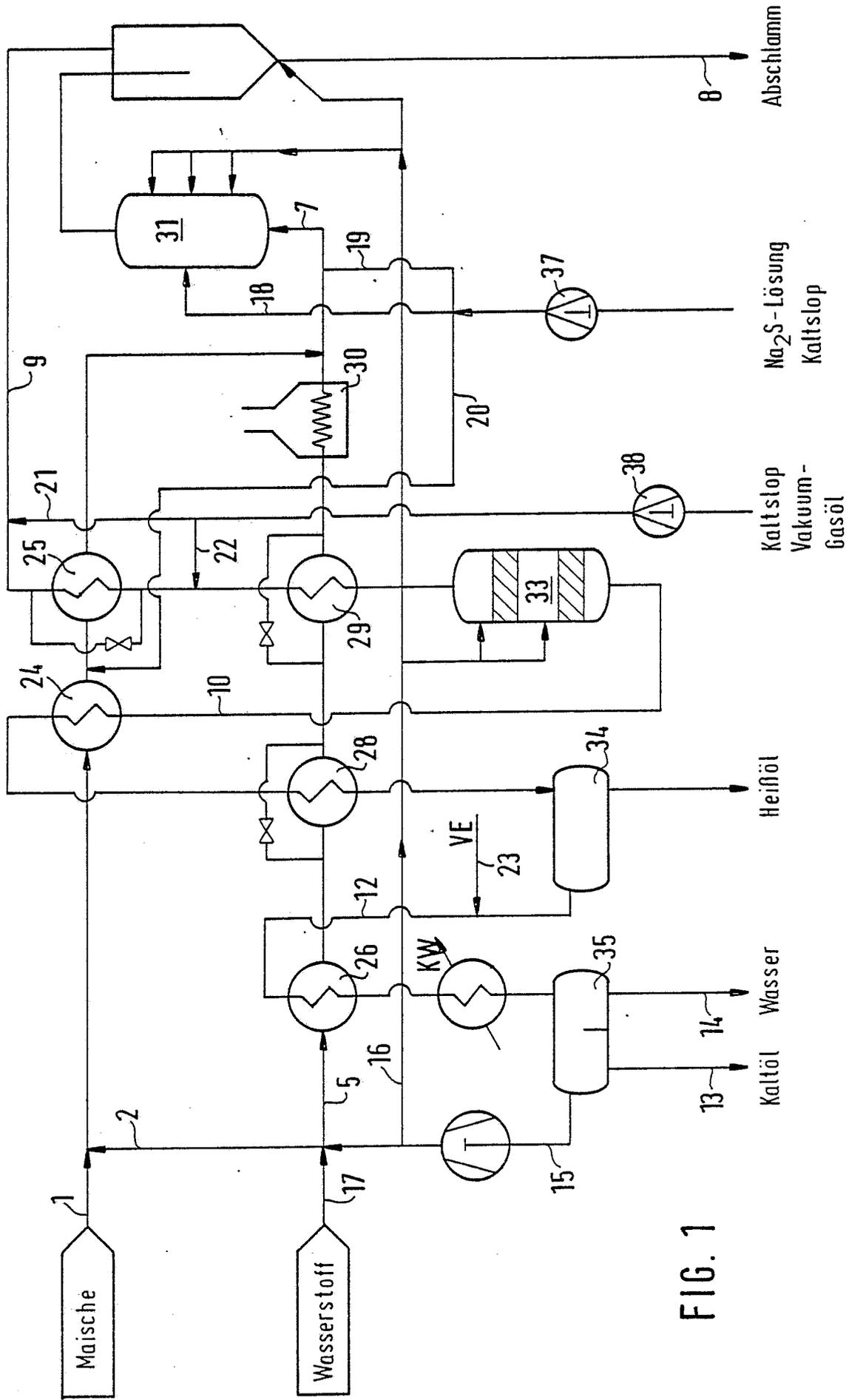


FIG. 1