

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 156 185

Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	156 185	(44)	04.08.82	Int. Cl. ³	
(21)	AP C 10 G / 227 456 5	(22)	05.02.81	3(51)	C 10 G 1/06
(31)	118 762	(32)	05.02.80	(33)	US

(71) siehe (73)

(72) Tsai, Shirley C.; Mc Ilvried, III, Howard G., US

(73) Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, US

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Hydrierung eines Lösungsmittels für ein Kohleverflüssigungsverfahren

(57) Der OHP-Gehalt eines OHP- und THP-enhaltenden Lösungsmittels wird angereichert, indem man das Lösungsmittel mit Wasserstoff in Gegenwart eines auf einem Träger befindlichen Katalysators, der aus Metallen der Gruppen VI B und VIII besteht, unter Bedingungen in Kontakt bringt, die zu einer Erhöhung des OHP/THP-Verhältnisses im Lösungsmittel auf einen Spiegel größer als 0,4 und vorzugsweise größer als 1 beitragen. Der bevorzugte Katalysator enthält Wolfram, wo es gewünscht ist, ein OHP/THP-Verhältnis größer als 1 im OHP-angereicherten Lösungsmittel zu erreichen. Er enthält auch Titan zwecks Verbesserung der Wasserstoffselektivität des Katalysators, und um die Erhaltung von Aromaten im hydrierten Lösungsmittel zu verbessern. Das OHP-angereicherte Lösungsmittel führt zu einer erhöhten Solvation der Kohle und verbessert die Ausbeuten eines flüssigen Brennstoffproduktes in einem Kohleverflüssigungsverfahren, in dem dieses Lösungsmittel angewandt wird.

227456 5 -1-

Verfahren zur Hydrierung eines Lösungsmittels für ein Kohle-
verflüssigungsverfahren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Wasserstoffdonator-Lösungsmittels zum Einsatz bei der Herstellung von kohlenwasserstoffhaltigem Flüssigbrennstoff aus aschehaltiger Rohkohle. Insbesondere betrifft die Erfindung ein katalytisches Hydrierungsverfahren zur Herstellung eines mit Oktahydrophenanthren angereicherten Lösungsmittels, wobei bestimmte Metallkatalysatoren der Gruppe VI B und VIII des PSE eingesetzt werden.

Bekannter Stand der Technik

Es sind Kohlesolvatisierungs/Verflüssigungsverfahren bekannt, in denen aschehaltige Rohkohle mit einem Lösungsmittel in Berührung gebracht wird, das Wasserstoffdonatoren enthält, um zu flüssigem Brennstoff zu gelangen. In diesen Verfahren wird der wertvolle flüssige Brennstoff durch Depolymerisation der Kohle hergestellt. Die Depolymerisation erfolgt durch verschiedene Reaktionen, wie beispielsweise die Entfernung von Heteroatomen einschließlich Schwefel und Sauerstoff und durch thermischen Aufschluß der Kohle unter Ausbildung freier Radikale. Die freien Radikale werden vor der Repolymerisation bewahrt, indem der Wasserstoff aus dem Lösungsmittel von den darin enthaltenen Wasserstoffdonatoren auf die freien Radikale übertragen wird, die dadurch eine Art Schutzgruppe aufweisen und somit stabilisiert sind.

Es sind bereits eine Reihe hydroaromatischer Verbindungen für den Einsatz als Wasserstoffdonatoren im Lösungsmittel vorge-

227456 5 -2-

23.6.1981

AP G 01 E/227 456/5

58 694/12

schlagen worden, einschließlich partiell hydrierter Naphtalene, Acenaphthalene, Anthrazene, Phenanthrene und ähnliche Verbindungen. In der US-PS 4 048 054 werden verschiedene hydroaromatische Verbindungen beschrieben, einschließlich Di-, Tetra und Oktahydroanthrazene als Bestandteil von mindestens 50 Gew.-% an dem Wasserstoffdonator - Lösungsmittel. Die US-PS 3 867 275 enthält einen Hinweis auf Dihydrophenanthren, Dihydroanthrazen und Tetrahydroanthrazen. Curran und Mitarbeiter beschreiben in "I& EC Process Design and Development", Band 6, Nr. 2, April 1967, S. 166 - 173 (Tabelle IV auf Seite 168) Dihydrophenanthren als besseren Wasserstoffdonator als Tetralin (Tetrahydronaphthalin), das als einer der besten Wasserstoffdonatoren betrachtet wird. Weiterhin beschreiben sie, daß das vollständig gesättigte Perhydrophenanthren der schlechteste der getesteten Wasserstoffdonatoren war.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, die Kohlesolvatation zu verbessern und die Flüssigdestillatausbeute zu erhöhen.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Hydrierung eines Lösungsmittels für ein Kohleverflüssigungsverfahren, enthaltend OHP und THP einem Verhältnis von OHP/THP unterhalb 0,4, bereitzustellen.

Es wurde nunmehr gefunden, daß ein mit Oktahydrophenanthren angereichertes Wasserstoffdonator - Lösungsmittel hergestellt werden kann, indem ein Oktahydrophenanthren und Tetrahydrophenanthren enthaltendes Lösungsmittel hydriert wird in Gegenwart von Wasserstoff und einem Katalysator, der Metalle

227456 5

³
-2a-

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

der Gruppe VI B und VIII des Periodensystems der Elemente oder deren Oxide und Sulfide enthält, wobei das Lösungsmittel vorzugsweise aus der Kohleverflüssigung stammt. Das erhaltene Oktahydrophenanthren - angereicherte Lösungsmittel führt zu einer verbesserten Kohlesolvatation und erhöht die Flüssigdestillatausbeuten wenn es als Lösungsmittel einem Kohlesolvatations / Verflüssigungsverfahren eingesetzt wird.

Normalerweise sind Phenanthrene in den aus Kohle hergestellten Flüssigkeiten in größeren Mengen als Anthrazene enthalten. Allerdings sind Phenanthrene und entsprechende Anthrazene nicht normal voneinander trennbar wegen der Nähe ihrer Siedepunkte. Der Begriff "OHP" wird daher hier für Oktahydrophenanthren und dessen Alkylhomologe, Oktahydroanthrazen und dessen Alkylhomologe oder deren Gemische verwendet.

In ähnlicher Weise ist unter "THP" zu verstehen Tetrahydrophenanthren und seine Alkylhomologen, Tetrahydroanthrazen und seine Alkylhomologen oder deren Gemische. Die Abkürzung "P" bedeutet nicht-hydriertes Phenanthren und seine Alkylhomologen, nicht-hydriertes Anthrazen und seine Alkylhomologen oder deren Gemische.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, ein Lösungsmittel, das OHP und THP in einem Verhältnis von OHP/THP unter 0,4 enthält, mit Wasserstoff in Kontakt zu bringen, und zwar in Gegenwart eines auf einem Träger befindlichen Katalysators, der aus Metallen der Gruppe VI B und VIII des PSE oder deren Oxide oder Sulfide besteht, unter Bedingungen, die das Gewichtsverhältnis von OHP/THP zu einem Wert größer als 0,4 ansteigen lassen.

Das aus einem Kohlesolvatations/Verflüssigungsverfahren ohne abwärts gerichtete katalytische Hydrierungszone stammende Verfahrenslösungsmittel enthält normalerweise OHP und THP in einem Gewichtsverhältnis von OHP/THP erheblich unter 0,4 beispielsweise 0,19. Daher wird der OHP-Gehalt des Verfahrenslösungsmittels gemäß der vorliegenden Erfindung erhöht, indem das Lösungsmittel einer abwärts gerichteten katalytischen Hydrierung ausgesetzt wird, um einen Teil des im Lösungsmittel vorliegenden THP in OHP umzuwandeln. Dabei wird ein Trägerkatalysator eingesetzt, der Metalle VI B und VIII sowie Oxide und/oder Sulfide enthält. Es wird in Gegenwart von Wasserstoff und unter Bedingungen gearbeitet, die zu einem OHP angereicherten Lösungsmittel führen, das OHP und THP in einem Gewichtsverhältnis größer als 0,4 enthält, und vorzugsweise größer als 1 aber kleiner als 10 oder 15. Darüberhinaus sollte das katalytisch hydrierte Lösungsmittel zumindest 5 Gew.-% OHP enthalten, vorzugsweise 10 Gew.-% OHP.

Ein bevorzugter Katalysator zur Herstellung des OHP-angereicherten Lösungsmittels entsprechend der vorliegenden Er-

227456 5 - 5 -

findung ist ein Wolfram-haltiger Katalysator. Besonders bevorzugt ist ein Nickel- und Wolfram enthaltender Katalysator, wie NiWF auf einem Tonerdeträger. Es wird weiterhin bevorzugt, Titan in den Katalysator mitaufzunehmen, um die Wasserstoffselektivität zu verbessern, was durch einen erhöhten Schutz eines aromatischen Teils des Moleküls des hydrierten Lösungsmittels bewiesen wird. Daher ist ein besonders bevorzugter Katalysator NiTiMoW auf Tonerde.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei einem Kohlesolvatations/Verflüssigungsverfahren, wo OHP und THP im Verfahrenslösungsmittel vorhanden sind, das gesättigtere OHP als signifikanter Wasserstoffdonator wirkt, wie sich dies durch einen signifikanten Abfall der OHP-Konzentration während der Verflüssigung durch Umwandlung in THP niederschlägt, während gleichzeitig das weniger gesättigte THP als Wasserstoffdonator relativ inaktiv bleibt und zum Wasserstofftransfer in Gegenwart einer adäquaten Menge OHP nicht entscheidend beiträgt. Tatsächlich wurde gefunden, daß die Konzentration von THP in der Gegenwart von OHP während der Kohlesolvatation ansteigt als ein Zeichen einer beträchtlichen Umwandlung von OHP in THP, ohne daß eine vergleichbare dehydrierende Umwandlung von THP in P oder andere aromatische Verbindungen erfolgen würde. Dies ist aus dem P-Spiegel ersichtlich, da P ein schwächerer Wasserstoffdonator als THP ist (unterhalb 10 Gew.-%) und aus der Abwesenheit von DHP (Dihydrophenanthren und seine Alkylhomologe, Dihydroanthrazen und seine Alkylhomologe oder deren Gemische) im Verflüssigungsprodukt.

Bei Verwendung eines Lösungsmittels, das sowohl OHP als auch THP enthält und worin das Verhältnis von OHP/THP größer als 0,4 ist und worin OHP zumindest 5 Gew.-% des Lösungsmittels ausmacht, wird die Kohlesolvatation verbessert

227456 5 - 6 -

und das Hydrocracken erhöht, mit einer nachfolgenden höheren Ausbeute an gewünschtem flüssigen Produkt im Vergleich zu einem Verfahren, das mit einem geringere Mengen OHP und entsprechend größere Mengen THP enthaltenden Lösungsmittel arbeitet. In diesem Verfahren ist die Donation von Wasserstoff aus THP nicht bevorzugt, so daß das aus der Verflüssigungszone abgezogene Produkt weniger als 15 Gew.-% P, z.B. im allgemeinen zwischen etwa 7 und etwa 15 Gew.-% enthält und vorzugsweise zwischen etwa 5 bis etwa 10 Gew.-% P.

Ogleich die Wasserstoffdonatoreigenschaften des Lösungsmittels durch Erhöhung des Verhältnisses von OHP zu THP im Lösungsmittel im starken Maße verbessert werden, ist es nicht wünschenswert, die Gesamtmenge des im Lösungsmittel enthaltenen THP in OHP umzuwandeln. Dadurch würde ein steigender oder nichtselektiver Verbrauch von Wasserstoff erfolgen und ein Verlust an Hydroaromaten, wobei Nicht-Donatorverbindungen wie Perhydrophenanthrene und Perhydroanthrazene gebildet werden würden. Ogleich das OHP/THP-Verhältnis größer als 0,4 oder 1 im Lösungsmittel sein sollte, sollten dementsprechend zumindest 1 Gew.-% THP, beispielsweise 5 bis 30 Gew.-% THP und vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% THP im Lösungsmittel verbleiben.

Ogleich in dem katalytischen Verfahrensschritt Wasserstoff zur erfindungsgemäßen Erhöhung des Verhältnisses von OHP zu THP verbraucht wird, wurde gefunden, daß das erhöhte Verhältnis von OHP zu THP eine Reduzierung des Wasserstoffverbrauchs im nicht-katalytischen Kohleverflüssigungsschritt induziert. Damit ergibt sich eine Verringerung des Wasserstoffverbrauches im Gesamtverfahren, wenn man es mit einem Verfahren vergleicht, bei dem die Kohlesolvatation mit einem Lösungsmittel erfolgt, das ein niedrigeres OHP/THP-Verhältnis aufweist. Es war unerwartet, daß die Umwandlung von THP, das ein bekannter vorteilhafter Wasserstoffdonator ist, in OHP, was zu einem Wasserstoffverbrauch führt, letzten Endes eine

227456 5 - 6 -

Nettoeinsparung an Wasserstoff für das Gesamtverfahren bedeuten kann. Derartige Wasserstoffeinsparungen stellen einen entscheidenden ökonomischen Vorteil im Hinblick auf die hohen Kosten für Wasserstoff dar. Daher führt der Einsatz des durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten OHP-angereicherten Lösungsmittels nicht nur zu einer verbesserten Kohlesolvatation und einer erhöhten Ausbeute an Destillatprodukt, sondern dadurch wird auch der Gesamtverbrauch an Wasserstoff in einem Kohleverflüssigungsverfahren reduziert.

Das durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Lösungsmittel kann zusätzlich Tetralin (1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen) enthalten. Dieses ist normalerweise in Phenanthren-haltigen Kohleflüssigkeiten enthalten und stellt einen ausgezeichneten Wasserstoffdonator dar. Es wurde allerdings gefunden, daß wegen der Tendenz von Tetralin in der Kohleverflüssigungsstufe zu verdampfen und den Wasserstoffpartialdruck zu verringern, der Wasserstoffpartialdruck des Verflüssigungsverfahrens erhöht werden kann, wenn die Tetralinmenge verringert oder das Tetralin durch Destillation aus dem Lösungsmittel vor der OHP-Anreicherung entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren entfernt wird. Es kann daher wünschenswert sein, ein im wesentlichen Tetralin-freies, OHP-angereichertes Lösungsmittel im Verflüssigungsverfahren einzusetzen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend durch Beispiele näher erläutert. In der dazugehörigen Zeichnung ist Fig. 1 ein Fließbild eines Verfahrens zur Herstellung kohlenwasserstoffhaltiger flüssiger Brennstoffe aus Kohle entsprechend der Erfindung;

Fig. 2 eine graphische Darstellung des Vergleichs der Solvatationskraft von OHP-angereichertem, hydrierten Lösungsmittel

mit einem nicht-hydrierten Verfahrenslösungsmittel als eine Funktion der Wasserstoffdonatorkonzentration bei verschiedenen Temperaturen;

Fig. 3 eine graphische Darstellung, die den Effekt des Anwachsens des Spiegels von OHP + T erläutert, während der THP-Spiegel abfällt, in einem Lösungsmittel für die Kohleverflüssigung; und

Fig. 4 ebenfalls eine graphische Darstellung, die den Effekt des Anwachsens des Spiegels von OHP + T erläutert, während der THP-Spiegel abfällt, in einem Lösungsmittel für die Kohleverflüssigung.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird gemäß Fig. 1 pulverisierte Rohkohle über die Leitung 10 in einen Aufschlammstank 11 gegeben, wo die Kohle mit einem Wasserstoffdonator-Lösungsmittel, das über Leitung 12 eingeführt wird, und mit oder ohne zurückgeführtem Mineral aus Leitung 38 (wird später ausgeführt) vereinigt wird, um einen Beschickungsschlamm zu bilden. Bevorzugte Kohlen sind bituminöse und sub-bituminöse Kohlen und Lignite.

In Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung enthält das Lösungsmittel in Leitung 12 ein Gemisch von OHP und THP in einem Verhältnis von OHP zu THP größer als 0,4 und vorzugsweise größer als 1, aber weniger als 10 oder 15. Der OHP-Gehalt des Lösungsmittels beträgt mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens etwa 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösungsmittels. Die Gesamtkonzentration von OHP + THP + andere Hydrophenanthrene und Hydroanthrazene (falls vorhanden) + P im Lösungsmittel liegt zwischen etwa 10 und etwa 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen etwa 20 und etwa 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösungsmittels.

227456 5 - 9 -

Das OHP-angereicherte Lösungsmittel wird vorteilhafterweise in einem katalytischen Hydrierungsreaktor 68 hergestellt, wobei ein Lösungsmittel mit einem vorherbestimmten Verhältnis von OHP zu THP durch gesteuerte katalytische Hydrierung von aus Kohle stammendem Verfahrenslösungsmittel aus einer zurückgeführten Fraktion (in später beschriebener Weise) hergestellt wird.

Der Beschickungsschlamm im Tank 11 wird mit der Pumpe 14 auf Verfahrensdruck gebracht und durch die Leitung 16 zusammen mit zurückgeführtem Wasserstoff aus Leitung 58 einer Vorwärmrohrleitung 18 in einem Ofen 20 geleitet. Die Vorwärmrohrleitung 18 hat vorzugsweise ein hohes Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis von zumindest 100 oder sogar zumindest 1000, um einen guten Durchfluß zu ermöglichen.

In der Vorwärmstufe führt die Reaktion zwischen dem OHP-angereicherten Lösungsmittel und der Kohle zu einem Aufquellen der Kohle und zum Abtrennen der Kohlenwasserstoff-Polymeren von den Kohlemineralstoffen. Die Maximaltemperatur oder die Temperatur am Auslaß des Vorwärmers kann zwischen etwa 350° C (662° F) und etwa 500° C (932° F) liegen, vorzugsweise zwischen etwa 400° C (752° F) und etwa 475° C (887° F). Die Verweilzeit im Vorwärmer 20 liegt zwischen 0,01 und 0,5 Stunden, vorzugsweise zwischen etwa 0,01 und 0,15 Stunden.

Der aus dem Vorwärmer 20 austretende Schlamm wird dann über die Leitung 22, wobei über die Leitung 23 gewünschtenfalls zusätzlicher Wasserstoff zugeführt werden kann, in den Löser 24 geleitet. Im Anschluß an die Abreicherung von Wasserstoff und die Umwandlung von OHP in THP durch Abgabe von Wasserstoff an die Kohle, wird THP mit gasförmigem

227456 5 - 2 -

Wasserstoff im Löser 24 umgesetzt und in einer begrenzten Menge in OHP zurückverwandelt. Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Kohlemineralstoffe wie später noch beschrieben, in das Verfahren zurückgeführt, weil die zurückgeführten Kohlemineralstoffe die Zurückbildung von THP in OHP im Löser 24 katalytisch erhöhen.

Die Temperatur im Löser 24 liegt zwischen etwa 350° C (662° F) und etwa 500° C (932° F), vorzugsweise zwischen etwa 400° C (752° F) und etwa 475° C (887° F). Die Verweilzeit im Löser 24 liegt zwischen etwa 0,1 und etwa 2,5 Stunden, vorzugsweise zwischen etwa 0,15 und etwa 1,0 Stunden. Sie ist länger als die Verweilzeit im Vorwärmer.

Die Flüssigkeits-Raumgeschwindigkeit für das Verflüssigungsverfahren (Volumen des Schlammes pro Stunde pro Volumen des Verflüssigungsreaktors) kann im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 8,0 und vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 3,0 liegen. Das Verhältnis von Wasserstoff zum Schlamm kann in der Verflüssigungszone im allgemeinen im Bereich von 200 bis 10000 Standardkubikfuß pro Barrel liegen, vorzugsweise 500 bis 5000 Standardkubikfuß pro Barrel (3,6 bis 180 m³/100 l allgemein und 9 bis 90 m³/100 l vorzugsweise). Das Gewichtsverhältnis von zurückgeführtem Lösungsmittel zu Rohkohle im Beschickungsschlamm kann im allgemeinen zwischen 0,5 : 1 bis 5 : 1 liegen, vorzugsweise zwischen 1,0 : 1 bis 2,5 : 1.

Sowohl die Reaktionen in der Vorwärmstufe als auch in der Lösestufe finden in Gegenwart von gasförmigem Wasserstoff statt, und in beiden Stufen werden die Heteroatome Schwefel und Sauerstoff aus dem solvatisierten, aschefreien Kohlepolymeren entfernt. Das führt zu einer Entpolymerisierung und

227456 5

~~1~~

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Umwandlung der gelösten Kohlepolymeren zu schwefel- und sauerstofffreien freien Radikalen mit reduziertem Molekulargewicht. Die freien Radikale neigen zur Repolymerisation während des Verfahrens, werden aber dagegen stabilisiert durch Aufnahme von Wasserstoff an der freien Radikalstelle. Es kann Kohlenmonoxid mit Dampf zusammen mit oder anstelle von Wasserstoff verwendet werden, da Kohlenmonoxid und Wasserdampf unter Bildung von Wasserstoff reagieren. Der Dampf kann aus der Kohle (Feuchtigkeit in der Kohle) oder durch Wasserzusatz erzeugt werden.

Der Wasserstoffpartialdruck liegt zwischen etwa 500 und etwa 4000 pounds pro square inch (35 bis 280 kg/cm²), vorzugsweise zwischen etwa 1000 und etwa 2000 pounds pro square inch (70 bis 140 kg/cm²).

Die Gesamtverweilzeit für die Solvataion/Verflüssigung liegt zwischen etwa drei Minuten und etwa drei Stunden, vorzugsweise zwischen etwa drei Minuten und etwa 1,5 Stunden. Falls man mit einer Kohlemineralienrückführung arbeitet, ist die Gesamtverweilzeit zwischen etwa 0,5 und etwa 1,5 Stunden.

Der den Löser 24 verlassende Schlamm wird über Leitung 26 einem Trennbehälter 28 zugeführt. Flüssige und gasförmige Bestandteile werden über Kopf aus dem Trennbehälter 28 über die Leitung 30 abgezogen und der Destillationskolonne 32 zugeführt.

Der den Löser 24 verlassende Schlamm passiert die Leitung 26 und gelangt in den Trennbehälter. Flüssige und gasförmige Stoffe werden über Kopf aus dem Trennbehälter 28 über Leitung 30 entfernt und zur Destillationskolonne 32 geleitet. Vom Boden des Trennbehälters 28 wird über die Leitung 34 ein

227456 5

¹²
~~12~~

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Schlamm entfernt, der normalerweise feste entaschte Kohle, ungelöste Kohle und Kohlemineralien (Asche) enthält. Ein Teil dieser Stoffe wird mittels des Dreiwegehahns 36 über Leitung 38 geführt, zwecks Rückführung in das Solvatations/Verflüssigungsverfahren, um die Hydrierungsreaktionen zu verstärken und dadurch den OHP-Gehalt im Verfahrensschlamm anzureichern. Einige oder alle der aschenthaltenden festen Brennstoffe werden über Leitung 40 dem Filter 42 zugeführt. Die abgetrennte Asche wird durch Leitung 44 entfernt. Das Filtrat wird vom Filter 42 über Leitung 46 entfernt und der Destillationskolonne 32 zugeleitet.

Gase, einschließlich des Wasserstoffs für die Rückführung, werden über die Leitung 48 über Kopf der Destillationskolonne 32 abgeführt, und entweder über die Leitung 50 aus dem Verfahren gänzlich abgezogen oder über die Leitung 52 einem Gaswäscher 54 zur Abtrennung von Verunreinigungen wie Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Wasserdampf zugeführt. Diese werden über Leitung 56 abgezogen, und der gereinigte Wasserstoff für die Rückführung über Leitung 58 geschickt.

Über die Leitung 60 wird ein flüssiges Destillationsprodukt des Verfahrens aus der Destillationskolonne 32 abgezogen. Aus dem Verfahren ergibt sich ausreichend Flüssigkeit, um ein flüssiges Brennstoffprodukt 62 abzuziehen und noch Flüssigkeit für die Rückführung als Verfahrenslösungsmittel vorzusehen, das über die Leitung 64 für den weiteren Einsatz zugeführt wird.

Entsprechend der vorliegenden Erfindung wird das erschöpfte Lösungsmittel aus Leitung 64 einer Hydrierungseinheit 68 zusammen mit Wasserstoff aus der Leitung 70 zugeführt, um das gewünschte Verhältnis von OHP zu THP in dem Wasserstoff-

227456 5

¹³
~~12~~

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

donator-Lösungsmittel zu erbringen.

Die Fraktion am Reaktorabfluß, die als zurückgeführtes Lösungsmittel über Leitung 64 läuft, weist einen Siedebereich zwischen ungefähr 200 °C und ungefähr 500 °C auf (392 bis 932 °F), vorzugsweise ungefähr 280 °C und ungefähr 400 °C (537 bis 752 °F).

Die zurückgeführte Fraktion besteht aus Naphthalen, Tetralin und P, sowie aus OHP und THP. Das Gewichtsverhältnis von OHP zu THP ist in Leitung 64 jedenfalls kleiner als 0,4; z. B. 0,19 oder 0,22. Eine solche Fraktion muß daher einer katalytischen Hydrierung in der Hydrierungseinheit 68 unterworfen werden, um zu dem gewünschten Verhältnis von OHP zu THP zu gelangen.

Die Hydrierungseinheit 68 enthält einen geeigneten Hydrierungskatalysator, bestehend aus Metallen der Gruppen VI b und VIII, wie Oxiden und/oder Sulfiden auf Trägerstoffen. Ein bevorzugter Katalysator der vorliegenden Erfindung ist ein Wolfram enthaltender Katalysator, der zwischen etwa 5 und etwa 30 Gew.-% Wolfram enthält, vorzugsweise zwischen etwa 15 und etwa 25 Gew.-% Wolfram, bezogen auf das Gesamtkatalysatorgewicht. Ein solcher Katalysator kann ein NiW-Katalysator sein und zum Beispiel zwischen ungefähr 5 und ungefähr 25 Gew.-% Wolfram, vorzugsweise zwischen ungefähr 10 und ungefähr 20 Gew.-% Wolfram enthalten, sowie zwischen etwa 5 und etwa 25 Gew.-% Nickel, vorzugsweise zwischen etwa 6 und etwa 20 Gew.-% Nickel, bezogen auf das Gesamtkatalysatorgewicht. Ein besonders bevorzugter Katalysator ist ein NiWF-Katalysator mit 20 Gew.-% Nickel, 20 Gew.-% Wolfram und 2 Gew.-% Fluor.

227456 5

~~4~~

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Die Gegenwart von Wolfram verbunden mit optimalen Verfahrensbedingungen wie erhöhtem Wasserstoffdruck ist erforderlich, um ein Verhältnis von OHP zu THP, das größer als 1 ist, im Lösungsmittel zu erhalten.

Besonders bevorzugt ist es, zusätzlich dem Katalysator Titan in einer Menge zwischen etwa 1 und etwa 10 Gew.-% des Katalysators hinzuzusetzen, um so die Wasserstoffselektivität und die Wirtschaftlichkeit zu verbessern, wie dies durch einen hohen Gehalt an Aromaten im Lösungsmittel bewiesen wird. Der Begriff "Aromaten" wird innerhalb dieser Anmeldung für solche Verbindungen verwendet, die einen aromatischen Teil aufweisen, unabhängig davon, ob sie teilweise gesättigt sind wie OHP und THP, oder nicht gesättigt sind wie P. Die Kombination von Wolfram und Titan führt zu einem hohen OHP-Spiegel im Lösungsmittel, aber es verbleibt ebenso ein hoher Aromatenspiegel. Es ist erwünscht, wenigstens 75 bis 80 Gew.-% Aromaten im hydrierten Lösungsmittel beizubehalten. Ein niedriger Aromatenspiegel würde anzeigen, daß zu viel Perhydrophenanthren als Nebenprodukt gebildet worden ist bei Erreichen eines Verhältnisses von OHP zu THP von über 1. Dies würde die Fähigkeit zum Wasserstofftransfer des Lösungsmittels stark verringern. Darüber hinaus ist ein zu großer Aromatenverlust kostspielig im Hinblick auf den eingesetzten Wasserstoff, da Wasserstoff sehr teuer ist.

Ein besonders bevorzugter Lösungsmittel-Hydrierungskatalysator zum Erreichen dieser vorteilhaften Ergebnisse ist ein NiTiMoW-auf-Tonerde-Katalysator, der zwischen etwa 3 und etwa 10 Gew.-% Nickel, zwischen etwa 3 und etwa 10 Gew.-% Titan, zwischen etwa 5 und etwa 15 Gew.-% Molybdän und zwischen etwa 5 und etwa 15 Gew.-% Wolfram, bezogen auf das

227456 5

15
~~14~~

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Gesamtkatalysatorgewicht enthält. Ein insbesondere bevorzugter Katalysator ist ein NiTiMoW-auf-Tonerde-Katalysator, der 6 Gew.-% Nickel, 5 Gew.-% Titan, 10 Gew.-% Molybdän und 10 Gew.-% Wolfram, bezogen auf das Gesamtkatalysatorgewicht, enthält.

Es kann irgendein geeignetes Trägermaterial eingesetzt werden, einschließlich jenen, die üblicherweise für Hydrierungsverfahren verwendet werden, wie wärmebeständige anorganische Oxide einschließlich Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Magnesiumoxid, Thoriumoxid, Boroxid und ähnliche Verbindungen oder Kombinationen dieser. Ein bevorzugtes Trägermaterial ist ein nicht am Cracken teilnehmender Träger wie Aluminiumoxid (Tonerde).

Geeignete Reaktionsbedingungen für die Hydrierung in der Hydrierungseinheit 68 sind Temperaturen zwischen etwa 260 °C (500 °F) und etwa 427 °C (800 °F), vorzugsweise zwischen etwa 340 °C (644 °F) und etwa 385 °C (725 °F). Geeignete Wasserstoffpartialdrücke liegen im Bereich von etwa 1000 bis etwa 2500 pounds pro square inch (70 bis 175 kg/cm²), vorzugsweise von etwa 2000 bis etwa 2500 pounds pro square inch (154 bis 175 kg/cm²). Besonders bevorzugt sind 154 - 175 kg/cm². Die stündliche Raugeschwindigkeit der Flüssigkeit kann zwischen etwa 0,2 und etwa 10 im allgemeinen liegen, vorzugsweise zwischen 0,2 und 2,0 und insbesondere bei 1,0.

Der Wasserstoff wird aus der Hydrierungseinheit 68 über die Leitung 72 abgezogen und vorzugsweise in Leitung 52 eingespeist, um sich mit der Wasserstoffrückführung nach dem Kohlesolvatations/Verflüssigungsverfahren zu vereinigen.

227456 5

-16-

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Das OHP-angereicherte Lösungsmittel wird über die Leitung 12 von der Hydrierungseinheit 68 abgeleitet. Das Lösungsmittel enthält nun OHP und THP in einem Gewichtsverhältnis größer als 0,4 und vorzugsweise größer als 1, aber kleiner als 10 oder 15. Das Lösungsmittel enthält mindestens 5 Gew.-% OHP, zwischen etwa 5 und etwa 50 Gew.-% OHP, vorzugsweise zwischen etwa 10 und etwa 30 Gew.-% OHP und zwischen etwa 5 und etwa 20 Gew.-% THP, vorzugsweise zwischen etwa 10 und etwa 20 Gew.-% THP. Darüber hinaus enthält das Lösungsmittel zwischen etwa 5 und etwa 30 Gew.-% Tetralin, vorzugsweise zwischen etwa 10 und etwa 20 Gew.-% Tetralin, sowie zwischen etwa 7 und etwa 15 Gew.-% P, vorzugsweise zwischen etwa 5 und etwa 10 Gew.-% P. Die genannten Angaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht des zurückgeführten Lösungsmittels in Leitung 12.

Insbesondere ist bevorzugt ein Lösungsmittel, das OHP und THP in einem Verhältnis größer als eins enthält, da bei diesem Verhältnis wenig Wasserstoff im gesamten Verfahren verbraucht wird, einschließlich der Kohleverflüssigungs- und der katalytischen Hydrierungszone, verglichen mit dem Einsatz von OHP-angereicherten Lösungsmitteln, die OHP und THP in einem Verhältnis kleiner als eins enthalten, auch wenn ein solches Verhältnis größer als 0,4 ist.

Das OHP-angereicherte Lösungsmittel wird über die Leitung 12 dem Aufschlammungstank 11 zugeführt, um die pulverisierte Kohle im nächsten Arbeitsgang aufzulösen. Vorzugsweise wird ein Teil des abgetrennten Schlammes, der Kohleaschemineralien enthält, von Leitung 34 über den Dreiwegehahn 36 und Leitung 38 zum Aufschlammungstank 11 zurückgeführt, zusammen mit dem OHP-angereicherten Lösungsmittel aus Leitung 12.

227456 5 ¹⁷
~~16~~

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Die Rückführung der Kohlemineralien tragen zu einer erhöhten Konzentration von OHP im Lösungsmittelsiedebereich der im Verfahren zirkulierenden Flüssigkeit auf. Das Zurückführen (Recycle) von Kohlemineralien kann zum Erreichen eines gegebenen OHP-Spiegels innerhalb der Verflüssigungszone und damit zu einer kürzeren Verweilzeit in der Verflüssigungszone führen, verglichen mit einem ähnlichen Solvatations/Verflüssigungsverfahren, in welchem Kohlemineralien nicht zurückgeführt werden. Die Zurückführung von Kohlemineralien hängt daher mit der katalytischen Hydrierungsstufe zur Erhöhung des OHP/THP-Verhältnisses innerhalb des Verfahrens zusammen. Außerdem trägt die Zurückführung der Kohlemineralien zu einer höheren Tetralinkonzentration in dem flüssigen Lösungsmittel bei, verglichen mit einem ähnlichen Verfahren ohne Mineralienrückführung.

Die zurückgeführten Kohlemineralien fungieren als Katalysator für die in der Verflüssigungszone stattfindenden Hydrierungsreaktionen. Darüber hinaus begleitet normalerweise feste, gelöste Kohle die Kohlemineralien in Leitung 38 und wird vorteilhaft durch das Zurückführen in leichtere Stoffe umgewandelt.

Der nicht zurückgeführte Teil aus dem Trennbehälter 28 wird über Leitung 34 auf die Destillationskolonne 32 gegeben, die eine Vakuumkolonne sein kann. Das Vakuum-Sumpfprodukt (entachte feste Kohle) wird über Leitung 76 aus der Destillationskolonne 32 abgezogen und zu einem laufenden Förderband 78 geführt, auf dem es abgekühlt und verfestigt wird. Von dort wird es durch geeignete Förderbandabstreifer 80 entfernt.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung

227456 5

-18-

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

und beschränken sie nicht; sie sind ausschließlich zum Zwecke der Erläuterung vorgegeben. Alle Prozentangaben sind Gewichtsprozent, wenn nicht etwas anderes angegeben ist, und die Menge des Metalls im Katalysator ist als elementares Metall angegeben.

Beispiel 1

Es wurden Versuche durchgeführt, um die Aktivität verschiedener Katalysatoren zur Herstellung OHP-angereicherter Lösungsmittels zu vergleichen, mit dem der Hydrierungsreaktor beschickt werden soll, wobei ein Verfahrenslösungsmittel mit folgenden Daten eingesetzt wurde:

Elementaranalyse,	Gew.-%
Kohlenstoff	87,53
Wasserstoff	7,82
Schwefel	0,81
Stickstoff	0,95
Sauerstoff	3,41
Dichte, Grad API	2,4
Gesättigte, Gew.-%	4,6

Destillation D 86

	°C, (°F)
O.P.	234 (453)
10 %	- -
30 %	267 (513)
50 %	294 (561)
70 %	335 (635)
90 %	401 (754) (84 %)
EP	- -

227456 5

¹⁹
-18-

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Getrennte Teile des genannten Verfahrenslösungsmittels wurden in voneinander unabhängigen Hydrierungsvorgängen in einem Festbettreaktor bei einer Temperatur von 371 °C, (700 °F) und einer Wasserstoffzuführung von 5000 SCF/Barrel (890 m³/m³) und bei einer stündlichen Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit von 1,0 hydriert. Der Katalysator eines Vorgangs war NiTiMo/Al₂O₃ und enthielt 3 Gew.-% Nickel, 5 Gew.-% Titan und 8 Gew.-% Molybdän auf Aluminiumoxid. Ein zweiter verwendeter Katalysator war NiCoMo/Al₂O₃, der 1 Gew.-% Nickel, 3 Gew.-% Kobalt und 12 Gew.-% Molybdän auf Aluminiumoxid enthielt. Ein dritter eingesetzter Katalysator war NiWF/Al₂O₃, der 20 Gew.-% Nickel, 20 Gew.-% Wolfram und 2 Gew.-% Fluor auf Aluminiumoxid enthielt. Ein vierter eingesetzter Katalysator war NiTiMoW/Al₂O₃ und enthielt 6 Gew.-% Nickel, 5 Gew.-% Titan, 10 Gew.-% Molybdän und 10 Gew.-% Wolfram auf Aluminiumoxid. Alle Katalysatoren wurden bei 2200 psig (154 kg/cm²) getestet, wobei der NiToMoW-Katalysator zusätzlich bei Drücken von 1000 psig (70 kg/cm²) und 1400 psig (105 kg/cm²) entsprechend getestet wurde.

Jeder Katalysator wurde mit einem Gemisch von 9,8 Vol.-% Schwefelwasserstoff und 90,2 Vol.-% Wasserstoff bei atmosphärischem Druck und 600 °F (316 °C) vier Stunden lang vor-sulfidiert.

Die Katalysatoren zeigten die in Tabelle 1 aufgeführten Aktivitäten für die OHP-Anreicherung.

227 456 5

108

AP C 01 E/227 456/5
58 694/12

Tabelle 1

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8
Katalysator	-	NiTiMo	NiCoMo	NiWF	NiTiMoW	NiTiMoW	NiTiMoW	Pyrit
Druck, psig (kg/cm ²)	-	2200 (154)	2200 (154)	2200 (154)	2200 (154)	1000 (70)	1500 (105)	-
Aromaten, Gew.-% d. Lösungsmittels	95,8	86,6	85,2	80,7	83,4	92,4	89,4	91,7
Massenspekt. analyse Gew.-% d. Lösungsmittels								
Octahydrophenanthren (OHP)	3,7	12,2	10,7	13,4	13,2	8,0	10,6	4,3
Tetrahydrophenanthren (THP)	19,5	14,6	14,7	11,4	12,9	17,6	15,6	18,3
Phenanthren (P)	7,2	2,5	2,6	1,3	1,8	3,9	2,7	6,4
Tetralin (T)	6,5	16,7	18,1	18,0	20,8	15,2	17,7	9,1
Naphthalen (N)	12,5	3,4	4,0	2,3	3,2	8,3	4,7	6,2
OHP + T	10,2	28,9	28,8	31,4	34,0	23,2	27,7	13,4
(OHP + T)/(THP + P + N)	0,26	1,41	1,35	2,09	1,90	0,78	1,23	0,43
OHP/THP	0,19	0,84	0,73	1,17	1,02	0,45	0,68	0,23

227456 5

21
-20-

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Versuch 1 weist den OHP- und THP-Gehalt (sowie den Gehalt anderer Materialien) des zurückgeführten Lösungsmittels in einem Verfahren aus, das nicht mit einer katalytischen Hydrierungsstufe arbeitet. Es zeigt, daß das Verhältnis von OHP zu THP ohne katalytische Hydrierung bei 0,19 liegt. Das Lösungsmittel von Versuch 1 erhielt man aus einer Produktfraktion, die aus einem Verfahren der in Fig. 1 gezeigten Art stammt mit der Ausnahme, daß der mineralische Rest nicht zurückgeführt wurde und keine katalytische Hydrierungsstufe vorgesehen war.

Versuch 8 weist die Analyse eines OHP-enthaltenden Lösungsmittels aus, das nach einem Verfahren wie dem in Fig. 1 gezeigten hergestellt worden ist, unter Einsatz eines mineralischen Restes, jedoch ohne katalytische Hydrierungszone. Die Daten von Versuch 8 zeigen, daß die Rückführung von aus Kohle extrahierten Mineralien zu einem Lösungsmittel führen, das ein größeres OHP/THP-Verhältnis (0,23) aufweist, verglichen mit dem OHP/THP-Verhältnis in einem Lösungsmittel (Versuch 1), das ohne Rückführung von mineralischem Rest erhalten wird (0,19).

Tabelle 1 zeigt weiterhin, daß die Wolfram enthaltenden Katalysatoren der Versuche 4 und 5 die aktivsten zur Herstellung von OHP waren und ein Verhältnis von OHP zu THP von größer als 1 erbrachten, insbesondere 1,17 und 1,02.

Darüber hinaus zeigt Tabelle 1, daß mit einem gegebenen Katalysator eine Erhöhung des OHP-Spiegels bewirkt wird und ein Ansteigen des Wasserstoffpartialdrucks in der katalytischen Zone. Dies geht aus dem in Versuchen 5, 6 und 7 produzierten OHP hervor.

227456 5

32
~~24~~

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Versuch 5 zeigt, daß der Zusatz von Wolfram zu dem NiTiMo-Katalysator des Versuches 2 des Verhältnis von OHP zu THP zu einem Spiegel von größer als 1 ansteigen läßt, ausgehend von einem Spiegel unter 1. Es ist deutlich, daß der relativ niedrige Aromatengehalt des Lösungsmittels, das man unter Verwendung des titanfreien Wolfram enthaltenden Katalysators von Versuch 4 (80,7) erhält, durch den Zusatz von Titan zum Katalysator erhöht wird. Dies geht aus Versuch 5 hervor (83,4). Ein niedriger Spiegel an Aromaten weist auf eine verringerte Wasserstoffselektivität und die Bildung von Perhydrophenanthrenen und Perhydroanthracenen hin, die keine Wasserstoffdonatoren sind. Die Ergebnisse aus Tabelle 1 demonstrieren, daß ein Wolfram enthaltender Katalysator zu einem höheren OHP/THP-Verhältnis führt und daß der Zusatz von Titan außerdem einen hohen Aromatenspiegel im Lösungsmittel erbringt (hohe Wasserstoffselektivität).

Ein weiterer Vorteil der Kombination von Wolfram und Titan wie im Versuch 5 ist das Erreichen der höchsten OHP+Tetralin-Ausbeute aller Versuche; Tetralin ist ein sehr erwünschter Wasserstoffdonator.

Beispiel 2

Es wurden Versuche durchgeführt, um die Aktivität der OHP-angereicherten Verfahrenslösungsmittel von Beispiel 1, die durch katalytische Hydrierung hergestellt worden sind, zu vergleichen. Diese Lösungsmittel wurden in einem Kohleverflüssigungsverfahren unter Einspeisung einer 200-Mesh Kentuckykohle Nr. 9 mit folgenden Kenndaten eingesetzt:

227456 5

23
-22-

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Elementaranalyse, Gew. %

Kohlenstoff	70,66
Wasserstoff	5,35
Schwefel	3,25
Stickstoff	1,52
Sauerstoff	15,55
Feuchtigkeit, Gew.%	3,31
Asche, Gew.%	9,12
Teilchengröße, Mesh	Gew.-%
> 200	7,0
200-325	26,8
325-625	36,3
< 625	29,9

Jedes der nach Versuch 1 bis 8 gemäß Beispiel 1 hergestellten Lösungsmittel wurde mit einem Teil der vorgenannten Kohle vermischt, und jedes Kohle-Lösungsmittel-Gemisch wurde auf einen diskontinuierlichen Schüttelautoklaven gegeben, in einem Gewichtsverhältnis von Kohle/Lösungsmittel 40/60 bei einer Temperatur von 800 °F (427 °C) in Gegenwart von Wasserstoff unter einem Druck von 100 oder 200 psig (70 kg/cm², 140 kg/cm²) und einer Verweilzeit von einer Stunde. Der Autoklav wurde entbert und das Produkt einer Analyse unterworfen. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 2 zu entnehmen.

227456 5

Tabelle 2

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Druck, psig (kg/cm ²)	2000 (140)	2000 (140)	2000 (140)	2000 (140)	2000 (140)	2000 (140)	1000 (140)	2000 (140)	1000 (70)
Zusatzwasserstoff, Gew.-% der Kohle	4,9	5,9	6,1	4,6	4,8	5,5	2,4	4,8	2,4
Aromaten, Gew.-% des Lösungsmittels	95,8	86,9	86,3	87,2	87,7	-	92,6	91,7	94,8
Massenspekt.analyse Gew.-% d. Lösungsmittel- fraktion									
Octahydrophenanthren	3,6	6,0	6,1	5,9	5,8	-	2,7	4,1	2,7
Tetrahydrophenanthren	1,2	19,0	17,7	17,3	17,8	-	19,5	18,4	17,6
Phenanthren (P)	7,1	4,2	3,7	2,8	3,2	-	7,3	6,7	7,3
Tetralin (T)	7,5	12,3	13,8	14,5	14,0	-	8,2	8,1	6,4
Naphthalin (N)	11,3	6,5	7,3	7,5	6,5	-	13,2	6,8	14,6
OHP + T	11,1	18,3	19,9	20,4	19,8	-	10,9	12,2	9,1
(OHP + T)/(THP+P+N)	0,28	0,62	0,69	0,74	0,72	-	0,27	0,38	0,23
OHP/THP	0,17	0,32	0,34	0,34	0,33	-	0,14	0,22	0,15
% Solvatation (MAF)	91,3	-	86,9	90,7	89,1	90,6	89,0	91,3	78,8
% Hydrocracken (MAF)	17,1	-	18,6	32,5	30,2	18,3	24,4	24,0	4,5
% Destillationsrest (Gew.-% des Filtrats)	26,7	-	22,1	21,1	21,1	25,8	24,7	24,8	30,1

AP
C
O
E/227 456/5

227456 5

25
-24-

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Die Materialbilanz lan in jedem Fall bei 98 % oder noch besser. In der Zeile "Hinzugesetzter Wasserstoff" in Tabelle 2 ist der Wasserstoff gemeint, der in der Kohleverflüssigungszone hinzugesetzt wurde.

Die Versuche 1 bis 6 und 8 in Tabelle 2 wurden unter Einsatz des entsprechenden Lösungsmittels durchführt, über das in den Versuchen 1 bis 6 und 8 von Tabelle 1 des Beispiels 1 Aussagen gemacht wurden. Versuch 7 von Tabelle 2 wurde unter Verwendung des Lösungsmittels von Versuch 6 aus Tabelle 1 durchgeföhrt. Bei Versuch 9 wurde ähnlich wie bei Versuch 1 ein zurückgeföhrtetes Lösungsmittel aus einem Kohleverflüssigungsverfahren eingesetzt, bei dem weder mit katalytischer Hydrierungsstufe noch mit mineralischer Rückföhrtung gearbeitet wurde.

Die Versuchsergebnisse von Tabelle 2 zeigen, daß in den Versuchen 1 bis 5 der OHP-Gehalt der Lösungsmittelfraktion nach der Verflüssigung in jedem Falle sank, verglichen mit dem OHP-Gehalt des zugeföhrteten Lösungsmittels das zum Lösen der Kohle verwendet wurde, gemäß Versuch 1 bis 5 in Tabelle 1. Darüber hinaus erhöhte sich der THP-Gehalt jeden Lösungsmittels während der Verflüssigung, woraus hervorgeht, daß OHP ein wesentlich aktiverer Wasserstoffdonator während der Verflüssigung als THP ist und daß OHP ohne wahrnehmbare oder vergleichbare Umwandlung von THP zu einem niederen Wasserstoffspiegel in ZHP umgewandelt wird.

Weiterhin sank in den Versuchen 4 und 5, wo das eingespeiste Lösungsmittel ein Verhältnis von OHP zu THP von größer als 1 hatte, der OHP-Gehalt des Lösungsmittels in größerem Maße während der Verflüssigung, und zwar 56 % in beiden Versuchen (4 und in Versuch 5), als dies bei den eingespeisten

227456 5

-26-

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Lösungsmitteln der Versuche 2 (51 %) und 3 (43 %) der Fall war, wo das OHP/THP-Verhältnis kleiner als 1 war. Dies zeigt, daß ein hohes OHP/THP-Verhältnis im eingespeisten Lösungsmittel zu einer hohen Wasserstoffabgabe in der Verflüssigungsstufe beiträgt. Darüber hinaus sank die OHP-Konzentration von jedem Lösungsmittel noch mehr als der Tetralingehalt des betreffenden Lösungsmittels. Beispielsweise sank die OHP-Konzentration des Lösungsmittels um 56 % im Versuch 5; nur um 32,7 Gew.-% hingegen sank der Tetralingehalt im Versuch 5. Ähnlich sank im Versuch 4 die OHP-Konzentration um 56 %, während der Tetralingehalt nur um 19,4 Gew.-% fiel. Daraus geht hervor, daß OHP ein signifikant aktiverer Wasserstoffdonator war als Tetralin.

Es muß auch festgestellt werden, daß die prozentuale Solvation der Kohle in den Versuchen 4 und 5, wo das OHP/THP-Verhältnis größer als 1 war, größer war als zum Beispiel im Versuch 3, wo das OHP/THP-Verhältnis kleiner war als 1. Das beweist weiter, daß die Lösungsmittel von den Versuchen 4 und 5 einen besseren Wasserstofftransfer aufweisen im Vergleich zum Lösungsmittel von Versuch 3. Ebenso war der Grad des Hydrocrackens während der Verflüssigung größer, wenn man die Versuchslösungsmittel der Versuche 4 und 5 einsetzte, im Vergleich mit dem Lösungsmittel von Versuch 3, was zu einer verbesserten Herstellung des Flüssigkeitsproduktes beitrug.

Bei den Versuchen 6 und 7 wurde mit dem gleichen Lösungsmittel für die Kohleverflüssigung gearbeitet, wobei dieses Lösungsmittel im Versuch 6 von Tabelle 1 zu finden ist, aber mit unterschiedlichen Verflüssigungsdrücken. Beim Versuch 6 wurde mit einem Druck von 2 000 psig gearbeitet, im Versuch 7 dagegen nur mit einem Druck von 1 000 psig. Die

227456 5

27
-25-

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Ergebnisse der Versuche 6 und 7 zeigen, daß der Wasserstoffdruck die Wasserstoffdonatorkonzentration entscheidend in der katalytischen Stufe beeinflusst, seine Wirkung auf die Kohleverflüssigung in Gegenwart eines vorhydrierten Lösungsmittels mit erhöhtem OHP-Gehalt jedoch gering ist. Daher gibt es bei der prozentualen Solvatation oder beim Hydrocracken zwischen Versuch 6 und 7 eine kleine Differenz, wo entsprechend ein Verflüssigungsdruck von 2 000 psi und 1 000 psi angewandt wurde. Wenn man jedenfalls die Versuche 1 und 9 vergleicht, wo das gleiche nichthydrierte Lösungsmittel eingesetzt wurde, jedoch ein Verflüssigungsdruck von 2 000 und 1 000 psi entsprechend, zeigen sich wesentlich größere Differenzen bei der prozentualen Solvatation und Hydrocracken. Die Daten lassen erkennen, daß das OHP/THP-Verhältnis dieser Erfindung das Verflüssigungsverfahren von der großen Empfindlichkeit gegenüber dem Wasserdruck befreit, so daß das von der katalytischen Hydrierungszone abgeleitete Wasserstoffgas, dessen Druck vermindert ist, vorteilhaft im Kohleverflüssigungsverfahren eingesetzt werden kann. Deshalb wird, wie aus Fig. 1 zu entnehmen, frischer Wasserstoff über die Leitung 70 unter Druck direkt der Hydrierungseinheit 68 zugeführt, die für den Wasserstoffdruck empfindlich ist, bevor die Verflüssigungszone über Leitung 72 erreicht wird.

Die Versuche 4 und 5 in Tabelle 2 zeigen einen weiteren signifikanten Vorteil in der Verwendung eines Lösungsmittels mit dem erfindungsgemäß hohen OHP/THP-Verhältnis, da das Produkt der Versuche 4 und 5 den niedrigsten Spiegel an nichthydriertem P von allen Versuchen enthält. Ein niedriger P-Spiegel weist aus, daß das THP in dem System nicht dazu tendiert, weiter zu P dehydriert zu werden, so daß das THP für die Rückführung in die katalytische Hydrierungszone

227456 5

28
~~27~~

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

zwecks Rehydrierung zu OHP zur Verfügung bleibt. Mit einem hohen OHP/THP-Verhältnis im Lösungsmittel übernimmt das OHP offenbar die Hydrierungsfunktion und das weniger aktive THP ist von dieser Funktion entlastet. Erfindungsgemäß ist die Verflüssigungsverweilzeit ausreichend niedrig, so daß das THP keine signifikante Wasserstoffdonatorfunktion übernimmt.

Beispiel 3

Um die Wirkung des Einsatzes von OHP-angereichertem Lösungsmittel für die Kohleverflüssigung bei erhöhten Temperaturen zu untersuchen, wurde eine Serie von Versuchen durchgeführt. Dabei sollte die Wirkung eines katalytisch hydrierten, OHP-angereicherten Lösungsmittels auf die Kohlesolvatation bestimmt, verglichen mit einem unhydrierten Lösungsmittel bei verschiedenen Wasserstoffdonatorkonzentrationen. Das unhydrierte Lösungsmittel des Beispiels 1 wurde katalytisch hydriert unter Verwendung eines NiTiMoW/Al₂O₃-Katalysators bei 700 °F (371 °C) und einem Wasserstoffdruck von 1 000 psig (70 kg/cm²). Separate Teile des hydrierten und des nichthydrierten Lösungsmittels von Beispiel 1 wurden für eine Kohleverflüssigung unter Verwendung der Kohle von Beispiel 2 eingesetzt. Die Temperaturen betragen entsprechend 800 °F (427 °C), 825 °F (441 °C) und 850 °F (454 °C), und der Wasserstoffdruck lag jeweils bei 1000 psig (70 kg/cm²). Die Ergebnisse sind aus Tabelle 3 zu entnehmen.

227456 5

29
-28-

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Tabelle 3

Kohlesolvatation, Gew.-% MAF-Kohle

Temperatur °F (°C)	Nichthydriertes Lösungsmittel (10 Gew.-% OHP+T)	Hydriertes Lösungsmittel (17 Gew.-% OHP+T)
800 (477)	78,8	83,5
825 (441)	82	85,0
850 (454)	57	80

Die Zahlen von Tabelle 3 sind in Fig. 2 graphisch aufgetragen.

Fig. 2 zeigt, daß sich der Vorteil der Verwendung des vorhydrierten Lösungsmittels bei der Kohlesolvatation stärker darstellt, wenn die Verflüssigungstemperatur bei 850 °F (454 °C) liegt, verglichen mit 800 °F (427 °C) oder 825 °F (441 °C) bei einem üblichen Wasserstoffdruck von 1 000 psig (70 kg/cm²). Der Grund dafür ist, daß die Repolymerisation bei 850 °F (454 °C) und 1 000 psig (70 kg/cm²) leichter vonstatten geht und dabei die Entpolymerisierungs-Kohlesolvatationsreaktion rückgängig macht.

Beispiel 4

Es wurden Versuche durchgeführt, in denen eine Schwerdestillatfraktion eingesetzt wurde, die in einem Kohlesolvatations/Verflüssigungsverfahren anfiel, in dem Kohlemineralien zurückgeführt wurden. Mit dieser Fraktion beschiedte man eine katalytische Hydrierungseinheit zur OHP-Anreicherung. Das schwere Destillat wies die folgenden Daten auf.

227456 5

30
-29-

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Elementaranalyse, Gew.-%

Kohlenstoff	88,79
Wasserstoff	8,47
Schwefel	0,49
Stickstoff	1,04
Sauerstoff	1,91
°API	7,3
Gesättigtes, Gew-%	9,8
Destillation D86, C (°F)	
OP	215 (419)
10 %	244 (471)
30 %	276 (529)
50 %	301 (574)
70 %	330 (626)
90 %	379 (714)
EP	-

Eine Probe des Schwerdestillats wurde unter Verwendung eines NiTiMoW/Al₂O₃-Katalysators hydriert. Der Katalysator enthielt 6 Gew.-% Nickel, 5 Gew.-% Titan, 10 Gew.-% Molybdän, 10 Gew.-% Wolfram und lag auf einem Tonerdeträger vor. Die Hydrierung erfolgte bei einer Temperatur von 724 °F (384 °C) bei einem Wasserstoffdruck von 2 200 psig (154 kg/cm²) und bei einer stündlichen Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit von 1,0.

Die massenspektrometrische Analyse des hydrierten Lösungsmittels ist aus der nachstehenden Tabelle 4, Versuch 1 zu entnehmen. Eine Probe des hydrierten Lösungsmittels wurde bei der Kohleverflüssigung eingesetzt. Die Probe wurde mit ge-

227456 5 ⁵¹
~~-30-~~

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

mahlener Pittsburghlagerkohle vermischt und die Aufschlammung einem Autoklaven zugeführt, der bei einer Temperatur von 850 °F (454 °C) und einem Druck von 2 000 psig (140 kg/cm²) arbeitete, wobei die Verweilzeit bei 20 Minuten lag.

Eine Massenspektroskopie-Analyse der Fraktion im Bereich des Lösungsmittels, die bei der Kohleverflüssigung anfiel, ist als Versuch 2 in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Versuch	1	2
Massenspektroskopische Analyse		
Gew.-% Probe		
Octahydrophenanthrene (OHP)	13,9	9,9
Hexahydrophenanthrene	1,2	1,1
Tetrahydrophenanthrene (THP)	12,0	17,6
Phenanthrene (P)	1,5	3,2
Tetralin (T)	6,2	6,6
OHP/THP	1,16	0,56

Die Ergebnisse von Tabelle 4 zeigen, daß im Verlaufe der Verflüssigungsreaktion der OHP-Gehalt der Flüssigkeit im Lösungsmittelbereich von 13,9 Gew.-% auf 9,9 Gew.-% abfiel, während zur gleichen Zeit der TPH-Gehalt des Lösungsmittels anstieg. Weiterhin stieg der Tetralingehalt des Lösungsmittels von 6,2 Gew.-% auf 6,6 Gew.-%. Daher geht aus Tabelle 4 hervor, daß im Verflüssigungsreaktor Tetralin produziert wird, während das OHP verbraucht wird; ein Beweis dafür, daß das OHP der aktivste Wasserstoffdonator ist.

227456 5

32
-37-

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, daß die geringe Verflüssigungsverweilzeit von nur 20 Minuten ausreichte, den OHP-Spiegel relativ hoch zu halten, so daß die Flüssigkeit im Bereich des Lösungsmittels aus der Verflüssigungszone noch eine verhältnismäßig hohe OHP-Konzentration (9,9 Gew.-%) aufwies.

Beispiel 5

Zu Vergleichszwecken wurde eine Schwerdestillatfraktion, ähnlich der von Beispiel 4, die keiner katalytischen Hydrierung ausgesetzt war, als Lösungsmittel in einer Kohleverflüssigung mit mineralischer Rückführung des Restes eingesetzt. Die Lösungsmittelfraktion wurde mit pulverisierter Pittsburghlagerkohle vermischt und einem Autoklaven zugeführt, der bei einer Temperatur von 850 °F (454 °C) und einem Druck von 2000 psig (140 kg/cm²) arbeitete. Die Verweilzeit betrug 20 Minuten.

Eine Analyse der Lösungsmittelfraktion, die in einer Verflüssigungsstufe eingesetzt wurden und einer Lösungsmittelfraktion vom Ablauf der Verflüssigungsstufe ist in den Versuchen 1 und 2 der Tabelle 5 vorgenommen worden.

Tabelle 5

Versuch	1	2
Massenspektroskopische Analyse, Gew.-% Probe		
Octahydrophenanthrene (OHP)	2,1	2,4
Hexahydrophenanthrene	1,8	1,8
Tetrahydrophenanthrene (THP)	17,3	17,5

227456 5 ³³
-32-

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Phenanthrene (P)	6,4	6,4
Tetralin (T)	1,9	2,7
OHP/THP	0,12	0,14

Die Zahlen aus Tabelle 5 zeigen, daß das aus einem Verflüssigungsverfahren mit Rückführung des mineralischen Restes stammende Lösungsmittel seine OHP- und Tetralinspiegel aufrechterhalten kann auch ohne katalytische Hydrierung, obgleich die Spiegel niedrig sind.

Beispiel 6

Um die Wirkung von OHP und Tetralin auf die Kohlesolvatation zu untersuchen, wurde eine Serie von Versuchen durchgeführt, bei denen zwei getrennt voneinander hydrierte Lösungsmittel eingesetzt wurden, von denen jedes OHP, T, THP und andere Hydroaromaten enthielt. Eines dieser Lösungsmittel enthielt ungefähr 22 % OHP+T und etwa 39,5 % THP und andere Hydroaromaten. Das andere Lösungsmittel enthielt ungefähr 10 % OHP+T und etwa 42,5 % THP und andere Hydroaromaten. Jedes Lösungsmittel wurde in einem Verfahren zur Verflüssigung bei zwei Temperaturen, 800 °F (427 °C) und 850 °F (454 °C), getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 und Fig. 3 aufgeführt. Druck in jedem Fall=1000 psig (70 kg/cm²)

Tabelle 6

Kohlesolvatation, Gew.-% MAF-Kohle

Temperatur o _F (°C)	OHP + T (10 Gew.-%)	OHP + T (22 Gew.-%)	Andere + THP (39,5 Gew.-%)	Andere + THP (42,5 Gew.-%)
800 (427)	76	86	86	76
850 (454)	57	80	80	57

227456 5³⁴
~~33~~

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Fig. 3 erläutert graphisch die Daten von Tabelle 6 hinsichtlich des Spiegels ausgewählter aromatischer Komponenten des Lösungsmittels.

Fig. 3 zeigt, daß die prozentuale Kohlesolvatation in dem Maße zunimmt, wie die Konzentration von OHP + Tetralin im Lösungsmittel (OHP+T) ansteigt. Sie nimmt ab, wenn die Konzentration anderer Hydroaromaten, in denen THP vorherrschend ist, unter Verbrauch von OHP ansteigt. Die Zunahme von OHP+T, die zur Verbesserung der Kohlesolvatation bei 800 °F (427 °C) erforderlich sind, von 76 Gew.-% auf 86 Gew.-% der MAF-Kohle, beträgt 12 % des Gesamtlösungsmittels; das entspricht jedoch einem Anstieg von 120 % an "OHP+T"-Komponenten selbst. Deshalb kann aus Fig. 3 entnommen werden, daß OHP + T einen empfindlichen Indikator für das Maß der Wasserstofftransfer-Kapazität eines Lösungsmittels für die Kohleverflüssigung darstellt. Fig. 3 zeigt, daß die Abhängigkeit der Kohlesolvatation vom Gehalt an OHP + T noch verstärkt wird bei höheren Temperaturen wie 850 °F (454 °C), als bei niedrigeren Temperaturen wie 800 °F (427 °C).

Beispiel 7

Um die Wirkung des OHP-Gehaltes des Lösungsmittels auf die Destillatausbeute in einem Kohleverflüssigungsverfahren darzustellen, wurden Versuche durchgeführt, bei denen vier getrennt hydrierte, Hydroaromaten-enthaltende Lösungsmittel für die Kohleverflüssigung bei 800 °F (427 °C) und einem Wasserstoffdruck von 2000 psig (140 kg/cm²) eingesetzt wurden. Eine Analyse der Destillatausbeute gegenüber der Konzentration von OHP + T für jedes der vier Lösungsmittel und von den entsprechenden Konzentrationen an THP und anderen Hydroaromaten in den Lösungsmitteln ist aus der nachfolgenden

227456 5 ³⁵
~~-37-~~

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

den Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 7

<u>Destillatausbeute</u> <u>(Gew.-% d. MAF-Kohle)</u>	<u>OHP + T</u> <u>(Gew.-% d. Lösungsmittels)</u>	<u>THP + Andere</u>
13,5	10	42,5
20	13	36
29	34	31

Die Zahlen in Tabelle 7 sind graphisch in Fig. 4 dargestellt. Daraus ist die Wechselwirkung von OHP + T mit THP + den anderen Hydroaromaten in einem Lösungsmittel ersichtlich. Die aufsteigende Kurve in Fig. 4 zeigt, daß die Destillatausbeute in der Weise ansteigt, wie die Gewichtsprozentage an OHP + T im Lösungsmittel ansteigen. Im Gegensatz dazu zeigt die absteigende Kurve, daß die Destillatausbeute abfällt, wie die Konzentration von THP und anderer Hydroaromaten unter Verbrauch von OHP + T ansteigt. Die Destillatausbeute wird durch die Wasserstofftransfer-Kapazität des Lösungsmittels stark beeinflusst, weil die Produktion von Destillat hoch reaktionsfähige Wasserstoffdonatoren erfordert, die die Polymerisation von freien Radikalen inhibieren.

Obgleich die Erfindung in Details mit besonderem Bezug auf bestimmte Ausführungsformen beschrieben wurde, liegen Variationen und Modifikationen innerhalb des Schutzzumfanges der hier beschriebenen Erfindung und der aufgeführten Patentansprüche.

227456 5 ³⁶
-芳-

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Hydrierung eines Lösungsmittels für ein Kohleverflüssigungsverfahren, enthaltend OHP und THP in einem Verhältnis von OHP/THP unterhalb 0,4, gekennzeichnet dadurch, daß das Lösungsmittel mit Wasserstoff in Gegenwart eines auf einem Träger befindlichen Katalysators, der aus Metallen der Gruppen VIB und VIII besteht, unter Bedingungen in Kontakt gebracht wird, die zu einem OHP-angereicherten Lösungsmittel führen, das OHP und THP in einem Verhältnis von OHP/THP als 0,4 enthält.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator Wolfram enthält.
3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator zusätzlich Titan enthält.
4. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator entweder NiWF oder NiTiMoW ist.
5. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator NiTiMoW/Al₂O₃ ist.
6. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator zwischen ungefähr 10 und ungefähr 20 Gew.-% Wolfram und zwischen ungefähr 6 und ungefähr 20 Gew.-% Nickel, bezogen auf das Gesamtkatalysatorgewicht, enthält.
7. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß sich der Katalysator auf einen Tonerdeträger befindet.

227456 5

37

~~36~~

23.6.1981

AP C 01 E/227 456/5

58 694/12

8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Verfahren bei einer Temperatur im Bereich zwischen ungefähr 340 und 385 °C bei einem Wasserstoffpartialdruck im Bereich von ungefähr 1000 und ungefähr 2500 psi durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß der Wasserstoffdruck zwischen etwa 2000 und etwa 2500 psi liegt.
10. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Beschickungsgut für das Verfahren ein Flüssigdestillat ist, das einen Siedebereich von ungefähr 280 bis ungefähr 400 °C aufweist.
11. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß das OHP-angereicherte Lösungsmittel OHP und THP in einem Verhältnis von OHP/THP größer als 1 enthält und daß das OHP-angereicherte Lösungsmittel mindestens 5 Gew.-% OHP enthält.
12. Verfahren nach Punkt 11, gekennzeichnet dadurch, daß das OHP-angereicherte Lösungsmittel zwischen ungefähr 5 und ungefähr 10 Gew.-% P enthält.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

FIG. 2

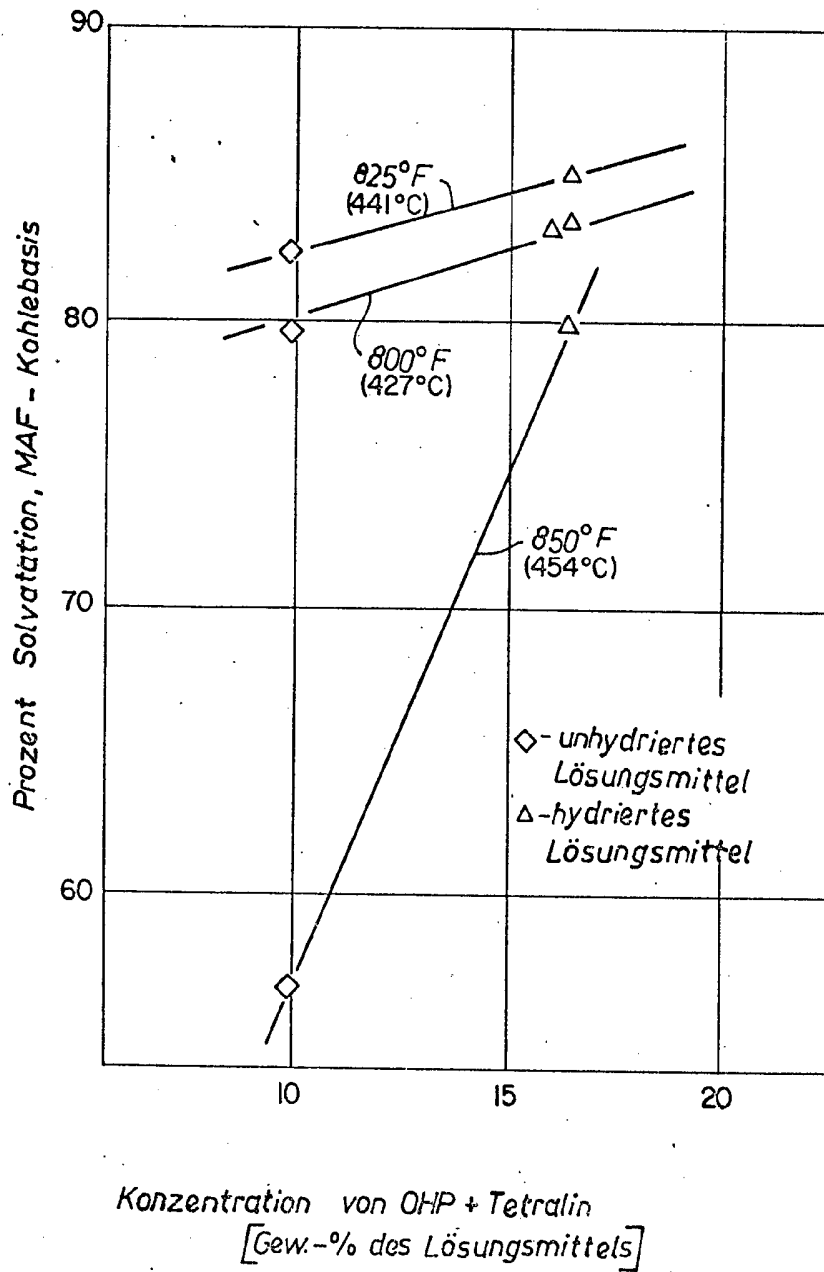


FIG. 3.

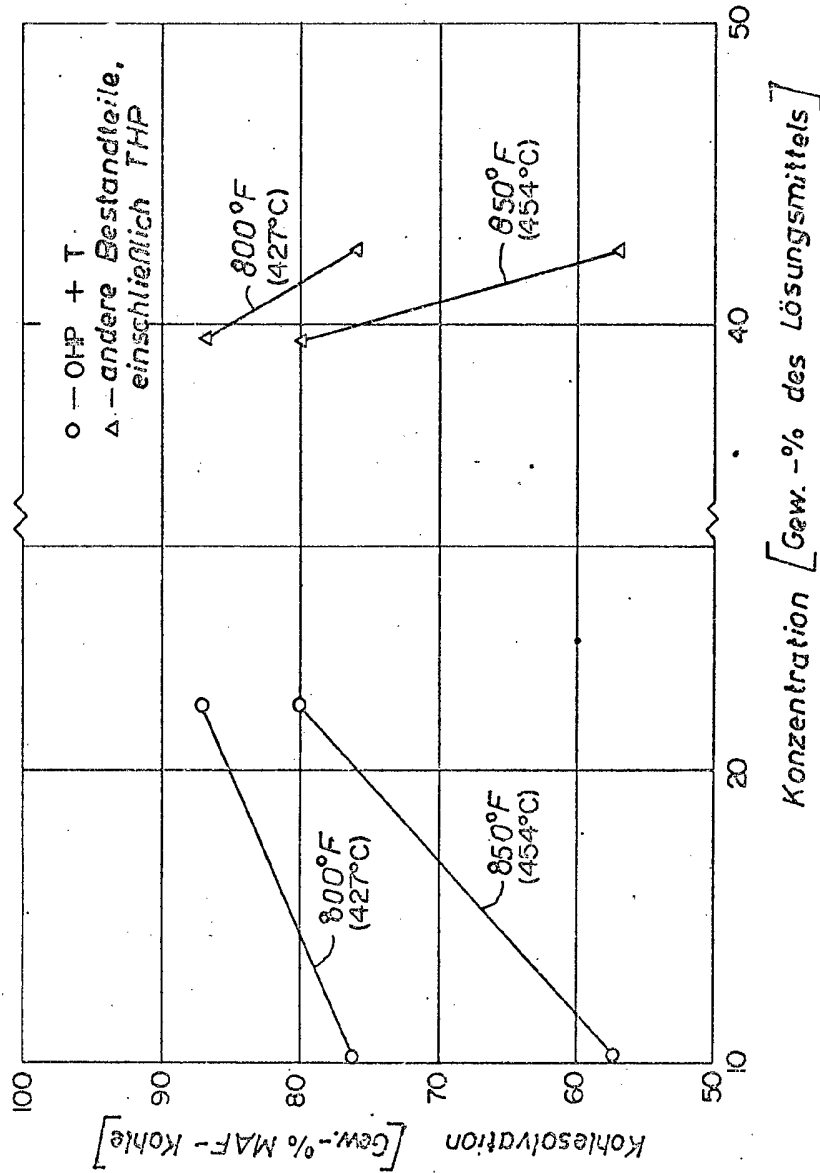


FIG. 4

