

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 058 327

A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 82100671.5

51

Int. Cl.³: **C 10 G 1/08**

22

Anmeldetag: 30.01.82

30

Priorität: 12.02.81 DE 3105030

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.08.82 Patentblatt 82/34

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

71

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

72

Erfinder: Kuerten, Heribert, Dr.
Oelbergstrasse 29
D-6730 Neustadt(DE)

72

Erfinder: Puestel, Hubert
Kurpfalzstrasse 12
D-6701 Dannstadt-Schauernheim(DE)

72

Erfinder: Schulz, Rudi
Johann-Merk-Strasse 5
D-6701 Fussgoenheim(DE)

72

Erfinder: Weber, Georg
Eichenstrasse 67
D-6700 Ludwigshafen(DE)

54

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenwasserstoffölen aus Kohle durch Druckhydrierung in zwei Stufen.

57

Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenwasserstoffölen aus Kohle durch spaltende Druckhydrierung in zwei Stufen. In der ersten Stufe (Sumpfpphase) wird gemahlene Kohle zusammen mit fein verteilten Katalysatoren mit einem Ölgemisch angerieben, der Brei und der Wasserstoff unter Druck von 200 bis 700 bar auf 380 bis 440°C aufgeheizt und hydriert. Die gasförmigen und flüssigen Reaktionsprodukte werden von den festen getrennt und über fest angeordnete Hydrierkatalysatoren abermals hydriert (Gasphase). Die Wärme des Hydrierproduktes wird auf das Kohleölgemisch und den Wasserstoff indirekt, getrennt, und in mindestens drei Stufen durch Wärmeaustausch übertragen.

EP 0 058 327 A2

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenwasserstoffölen aus Kohle durch Druckhydrierung in zwei Stufen

Es ist bekannt, Kohle durch Druckhydrierung in der Sumpfphase, in Gegenwart feinverteilter Katalysatoren, in flüssige und gasförmige Produkte überzuführen und diese in der Gasphase oder Gemischtpphase über fest angeordneten Katalysatoren weiter zu hydrieren. Bei diesem Verfahren wird das Hydriergemisch der ersten Stufe (Sumpfphase) in einem, dem Reaktionsraum nachgeschalteten Heißabscheider in gas- bzw. dampfförmige Produkte, die weiter hydriert werden, und ein flüssiges Schweröl, das Asphalte, Feststoffe, nicht umgewandelte Kohle, die Kohlenasche und den zugegebenen Katalysator enthält, getrennt. Das Schweröl kehrt als Anreibeöl für die Kohle in den Hydrierprozeß zurück.

Die gasförmigen und ein Teil der flüssigen Produkte werden in einem oder mehreren Reaktoren über fest angeordnete Hydrierkatalysatoren weiterhydriert, um den Anteil der leichtflüchtigen Produkte zu erhöhen.

Es ist bekannt, das Gemisch aus gemahlener Kohle, Katalysator, Anmaischöl und Wasserstoff gemeinsam in Wärmetauschern unter Ausnutzung der aus dem Reaktor ausströmenden heißen Dämpfe (und Produkte) aufzuwärmen. Diese bekannten Verfahren ermöglichen es nicht, die zu hydrierenden Ausgangsstoffe ohne Zufuhr von Fremdwärme auf eine Temperatur von 380 bis 440°C zu erwärmen. Auf diese Weise gelingt es auch nicht, die den Reaktor verlassenden Öldämpfe soweit abzukühlen, wie dies für die Weiterbehandlung in der Ölwäsche erforderlich ist. In der Ölwäsche werden bei Temperaturen zwischen 30 bis 50°C die bei der Hydrierung in der Sumpfphase gebildeten Gase ausgeschleust. Vielmehr muß die Wärme, die unterhalb 300°C in den Gasen und Dämpfen enthalten ist, über Kühlwasser an die Umgebung abgeführt werden.

Bei der Aufheizung der Ausgangsstoffe nach den bekannten Verfahren ergeben sich auch Schwierigkeiten, da der hohe Gasanteil kein homogenes Strömungsmuster zuläßt. Das Gas ist nicht im Kohlebrei kleinblasig dispergiert, sondern
5 sammelt sich zu großen Blasen, die zu stoßweiser Förderung des Breies und einem hohen Druckverlust in der Anlage führen. Unter diesen Bedingungen ergeben sich schlechte Wärmeübertragungsleistungen. An den Flächen, die nicht mit Flüssigkeit bespült werden, bilden sich Ansätze, wodurch die
10 Wärmeübertragung mit der Zeit zusätzlich verschlechtert wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem Fremdwärme im laufenden Betrieb
15 nicht erforderlich ist und die Wärmeabgabe an die Umgebung möglichst gering ist und einen hohen Druckverlust und Ansätze in den Wärmeaustauschern zu vermeiden.

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenwasserstoffölen aus Kohle.
20 durch spaltende Druckhydrierung in zwei Stufen, wobei man in der ersten Stufe gemahlene Kohle zusammen mit fein verteilten Katalysatoren mit Öl-Gemisch anreibt, den Brei und den Wasserstoff unter Druck von 200 bis 700 bar auf 380
25 bis 440°C aufheizt und durch einen oder mehrere Reaktionsräume leitet und hydriert und die gasförmigen und flüssigen Reaktionsprodukte in Heißabscheidern von den festen trennt und durch einen oder mehrere, mit fest angeordneten Hydrier-Katalysatoren versehene Reaktionsräume leitet und
30 abermals hydriert (Gasphase) wobei die Wärme der Endprodukte durch Wärmeaustausch auf die Ausgangsstoffe übertragen wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren dieser Art, bei dem
35 man die Wärme auf das Kohle-Öl-Gemisch und den Wasserstoff

getrennt, indirekt und in drei Stufen durch Wärmeaustauscher überträgt, wobei die Aufheizung des Kohle-Ölgemisches im Temperaturteilkbereich von 290 bis 340°C durch Zugabe eines Teiles des heißen flüssig-festen Hydrierrückstandes und des gesamten bei 390 bis 410°C erhaltenen Kondensates der gas-
5 -dampfförmigen Hydrierprodukte vornimmt.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, die Ausgangsstoffe Kohlebrei durch
10 Leitung (1) mit einem Kreisgasanteil von 0 bis 25 Vol.% und Kreisgas in Leitung (2), getrennt in 3 Stufen in Rohrbündelwärmeaustauschern (10, 11, 12) aufzuheizen und weitere Teilströme aus (2, 4) zu entnehmen.

Im Quellbereich des Ausgangsgemisches in Leitung (1) zwischen 290 und 340°C wird deshalb kein indirekter Wärmeaustausch mit Rohrbündelwärmeaustauschern vorgenommen, da die engen Rohre eines solchen Apparates leicht verstopfen. Der Quellbereich wird vielmehr durch Zumischen von Zwischenabscheiderkondensat aus dem Abscheider (20) mit 405°C über
20 Leitung (8) und einem Teil des Rückstandes aus dem Heißabscheider (19) mit 470°C über Leitung (9) im direkten Wärmeaustausch umgangen.

Die Aufheizung des Kreisgases in Leitung (2) erfolgt ebenfalls in mindestens 5 Stufen in indirekten Wärmeaustauschern (13, 14, 15, 16, 17). Dem Kohlebrei, der nach dem Austauscher (12) eine Temperatur von 390°C hat, wird nach dem Austauscher (24) Kreisgas mit einer Temperatur von
30 460°C zugemischt. Hierbei entsteht eine Mischtemperatur von 410°C, die als Eintrittstemperatur für den Hydrierreaktor der Sumpfphase ausreicht. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, andere Teilströme des Kreisgases aus den Leitungen (2) und (4) zu entnehmen und dem Kohlebrei zuzumischen.
35 Die gesamte Aufheizwärme wird dem Strom der Hydrier-

produkte (7) entnommen. Der befeuerte Erhitzer (23), der mit Frischwasserstoff aus Leitung (3) als Wärmeträger arbeitet und der Rohrbündelwärmeaustauscher (24) dienen lediglich zum Anfahren der Anlage. Zum Fördern von Zwischenabschei-
5 derkondensat wird die Kreiselpumpe (22), für das Fördern eines Teilstromes des Rückstandes durch Leitung (9) die Kolbenpumpe (21) verwendet.

Dem Kohlebrei wird erfindungsgemäß nur ein Anteil von bis
10 zu 25 Vol.-% des Kreislases zugemischt, ein anderer Teil aus Leitung (3) wird zur Kühlung des Reaktors (18) benutzt. Der Rest des Kreislases aus Leitung (4) wird getrennt in 5 Stufen aufgeheizt. Probleme, wie sie sich durch zu hohe Wandtemperaturen beim Einsatz von rauchgasbeheizten Vorwärmern
15 ergeben, werden durch die hier beschriebene Schaltung vermieden, da rauchgasbeheizte Vorwärmer nicht erforderlich sind. Man kann bei Kohlebrei und Gasen durch Aufteilung auf eine genügend große Anzahl von Regeneratoren, einen Wärmeaustausch im Gegenstrom erreichen. Der kleine Gasvo-
20 lumenanteil bewirkt, eine stabile kleinblasige Dispersion, die einen günstigen Einfluß auf die Zähigkeit und auf den Druckverlust des Kohlebreis hat. Die Schwierigkeiten, die bei der Verteilung von stark entmischten Mehrphasensystemen auf parallele Stränge (Rohrbündel) auftreten, werden beim
25 kleinblasigen Mehrphasensystem vermieden. Das Quellgebiet zwischen 290 und 340°C kann auch durch Zumischen von Heißumlauf und Zwischenabscheidekondensat beherrscht werden. Dabei ist es zweckmäßig, den Kohlebrei bis zum Quellanfang bei 290°C regenerativ aufzuheizen und das Quellgebiet
30 durch direkten Wärmeaustausch mit heißen Umlaufprodukt zu umgehen, da das Quellen der Kohle bei direktem Wärmeaustausch geringere apparative Schwierigkeiten bereitet.

Schwierigkeiten, die auf Entmischung der gasförmigen und
35 der Flüssig-Fest-Phase zurückzuführen sind, werden vermin-

dert. Vorteilhaft wird die Suspension mit einer Konzentration von 40 % Feststoffen angerührt. Im allgemeinen sind Konzentrationen von 0,38 bis 0,58 Feststoff/Öl nach dem erfindungsgemäßen Verfahren förderbar.

5

Ein besonderer technischer Effekt des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in der Beherrschung der Schwierigkeit zu sehen, die sich aus der Eigenschaft der Kohlepartikel im Temperaturbereich zwischen 290 und 340°C zu quellen, ergibt.

10

Das Quellen bewirkt in diesem Temperaturbereich im Kohle-Ölgemisch einen Anstieg der Zähigkeit um annähernd Faktor Hundert. Das Quellgebiet kann erfindungsgemäß gemieden werden, wenn eine Konzentration von < 40 % Feststoff im Anmaischöl eingestellt wird und die obengenannte stufenweise Aufheizung eingehalten wird.

15

Zeichn.

20

25

30

35

Patentanspruch

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenwasserstoffölen aus Kohle durch spaltende Druckhydrierung in
5 zwei Stufen, wobei man in der ersten Stufe gemahlene Kohle zusammen mit fein verteilten Katalysatoren mit Öl-Gemisch anreibt, den Brei und den Wasserstoff unter Druck von 200 bis 700 bar auf 380 bis 440°C aufheizt und durch einen oder mehrere Reaktionsräume leitet und hydriert (Sumpfphase)
10 und die gasförmigen und flüssigen Reaktionsprodukte in Heißabscheidern von den festen trennt und durch einen oder mehrere, mit fest angeordneten Hydrier-Katalysatoren versehene Reaktionsräume leitet und abermals hydriert (Gasphase), und wobei die Wärme der Endprodukte durch Wärmeaustausch
15 auf die Ausgangsstoffe übertragen wird, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wärme des Hydrierproduktes auf das Kohle-Ölgemisch und den Wasserstoff indirekt, getrennt in mindestens drei Stufen durch Wärmeaustausch überträgt, wobei die Aufheizung des Kohlen-Ölgemisches im Temperaturbereich von 290 bis 340°C durch Zugabe eines Teiles des
20 heißen flüssig-festen Hydrierrückstandes und des genannten, bei 390 bis 410°C erhaltenen Kondensates der gas-dampf-förmigen Hydrierprodukte vorgenommen wird. *z*

25

30

35 456/80 Gr/DK 11.02.1981

