



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 G / 301 543 4

(22) 06.04.87

(44) 24.08.88

(71) VEB „Otto Grotewohl“ Böhlen, Böhlen, 7202, DD

(72) Bremer, Dieter, DD

(54) **Verbessertes kombiniertes Sumpfphase-Gasphase-Verfahren zur Hochdruckhydrierung**

(55) Hydrieren, Kohle, Erdöl, Hochdruck, Sumpfphase, Sumpfphaseprodukt, Abkühlen, Schwerkrafttrennung, Raffinieren, Wärmetechnik

(57) Bei einem verbesserten kombinierten Sumpfphase-Gasphase-Verfahren zur Hochdruckhydrierung von Kohle, Kohleprodukten und/oder Erdölprodukten wird das von den Feststoffen und der Hauptmenge der Schweröle befreite Sumpfphasereaktionsprodukt auf < 343 K gekühlt und bei Systemdruck durch Schwerkraftwirkung in zwei Phasen getrennt. Die dabei anfallende leichtere Phase wird ohne oder mit nur teilweiser Druckabsenkung wieder aufgeheizt und zusammen mit frischem Hydrierwasserstoff einem Raffinationsreaktor zugeführt. Dabei erfolgt eine optimale wärmetechnische Kopplung zwischen abzukühlenden und aufzuheizenden Produkten.

Patentansprüche:

1. Verbessertes kombiniertes Sumpffphase-Gasphase-Verfahren zur Hochdruckhydrierung von Kohle und/oder Schweröl, bei dem feingemahlene, teilgetrocknete Kohle, gegebenenfalls mit Katalysator, angemischt, auf Druck gebracht, auf die Reaktionsanspringtemperatur vorgeheizt und hydriert wird, das Sumpffphasereaktionsprodukt partiell kondensiert wird, in mindestens einer Phasentrennung Feststoffe und die Hauptmenge der Schweröle abgetrennt werden und das verbleibende Produkt, gegebenenfalls nach weiterer Fraktionierung, zumindest teilweise ohne oder mit nur teilweiser Druckabsenkung einer Festbettraffination zugeführt wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß nach Abtrennung der Feststoffe und der Hauptmenge der Schweröle und nach einer Kühlung des gesamten gas- und dampfförmigen Produktes auf eine Temperatur von $< 343\text{ K}$ das entstandene Kondensat unter Systemdruck einer Schwerkrafttrennung unterzogen wird und die abgetrennte leichtere Phase nach Wiederaufheizung zusammen mit frischem Hydrierwasserstoff einer Festbettraffination zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Abkühlung des Heißabscheiderkopfproduktes und zur Wiederaufheizung des Raffinationseinsatzproduktes nur ein Wärmeübertrager verwendet wird, wobei die Spitzenaufheizung des Raffinationseinsatzproduktes durch Vermischen mit heißem Wasserstoff und die Schlußkühlung des Heißabscheiderkopfproduktes durch Wärmeübertragung mit kaltem Mittelöl aus der Vakuumdestillation des Heißabscheiderrückstandes erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der für die Raffination benötigte und für die Spitzenaufheizung des Raffinationseinsatzproduktes vorgesehene Hydrierwasserstoff durch Wärmeübertragung mit dem Sumpffphasereaktionsprodukt aufgeheizt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die nach der partiellen Kondensation abgetrennten Feststoffe und Öle einer Vakuumdestillation unterzogen werden und das als Kopfprodukt anfallende Mittelöl dem wiederaufzuheizenden Raffinationseinsatzproduktes zugemischt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes kombiniertes Sumpffphase-Gasphase-Verfahren zur Druckhydrierung von Kohle und/oder Schwerölen, das zur Herstellung von Vergaserkraftstoff- und Dieselkraftstoffkomponenten geeignet ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind Verfahren zur Hydrierung von Kohle und/oder Schweröl bekannt, bei denen das den Hydrierreaktor verlassende Sumpffphasereaktionsprodukt in einem nachgeschalteten Heißabscheider in eine flüssige Phase und in eine dampf- bzw. gasförmige Phase getrennt wird, letztere sich in den Regeneratoren weiter abkühlt und dann in den Schlußkühler gelangt. Es kondensiert dabei ein Öl-Wasser-Gemisch aus, daß sich im Kaltabscheider von den Gasen trennt. Dieses Gemisch wird entspannt und gelangt in eine drucklosen Wasser-Öl-Scheidebehälter. Das abgetrennte Abwasser wird in bekannter Weise aufgearbeitet, das verbleibende Öl wird destillativ in Fraktionen zerlegt. Die bis ca. 600 K siedende leichtere Fraktion wird anschließend einer Festbettraffination zugeführt. Diese Technologie ist hinsichtlich des Energieverbrauches für die Sumpffphaseabstreiferdestillation und die Hochdruckpumpen der Gasphaseeinspritzung aufwendig, so daß z. B. in DE OS 2654635 ein weiterentwickeltes Verfahren vorgeschlagen wird, bei dem die den ersten Heißabscheider verlassenden Gase und Dämpfe in einen zweiten Heißabscheider geleitet werden. Dabei kondensiert ein weiterer Teil der hochsiedenden Schwerölkomponenten aus und die über Kopf verlassenden Gase und Dämpfe werden in einer Druckstufe ohne Gasabtrennung einer Festbettraffination zurückgeführt. Es verbleiben jedoch erhebliche Mengen an Schwerölanteilen in dem zu raffinierenden Produkt.

Diese Schwerölanteile wirken sich nachteilig bei der Raffination aus, was zu höheren Restschwefel- und Reststickstoffgehalten in den Benzin- und Dieserkraftstoffkomponenten führt. Außerdem werden die Standzeit der Katalysatoren und der Wasserstoffverbrauch negativ beeinflusst. Des weiteren werden bei dieser Reaktionsführung die gesamten Gase der Sumpffphasehydrierstufe mit dem zu raffinierenden Produkt in die Festbettraffination geleitet, so daß der Wasserstoffpartialdruck gegenüber klassischen Raffinationsverfahren geringer ist oder in der Sumpffphase über dem erforderlichen Wert liegen muß. Außerdem führen in der Sumpffphase gebildetes Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zur Methanisierung und damit zu hohem Wasserstoff-Verbrauch und übermäßiger Wärmetönung.

Weiterhin wird in DE OS 3311356 ein kombiniertes Sumpffphase-Gasphase-Verfahren vorgeschlagen, bei dem zwischen ersten und zweiten Heißabscheider eine partielle Kondensation des über Kopf des ersten Heißabscheiders verlassenden Produktes erfolgt, wobei ein Großteil der Schweröle, die als Anmischöl verwendet werden, auskondensiert. Nachteilig ist jedoch, daß auch Mittelölanteile mit auskondensieren, die einerseits dem Ölgewinn zum Teil verlorengehen und andererseits in der Sumpffphasehydrierung eine unerwünschte Vergasung hervorrufen können. Auch bei diesem Verfahren werden die gesamten aus der Sumpffphasehydrierung stammenden Gase der Festbettraffination zugeleitet, die die bekannten negativen Auswirkungen mit sich bringt.

Ein weiteres kombiniertes Sumpffphase-Gasphase-Verfahren wird in DE OS 3209143 beschrieben. Dabei wird das gasförmige Kopfprodukt des Heißabscheiders durch fraktionierte Kondensation in mindestens drei flüssige Fraktionen aufgeteilt und mindestens eine Fraktion davon unter Ausnutzung des durch die Sumpffphase vorgegebenen Druckes einer Festbettraffination zugeführt. Das nach der fraktionierten Kondensation verbleibende Sumpffphasegas gelangt nicht in die Festbettraffination, sondern wird aufgearbeitet. Für die Festbettraffination wird frisches Hydriergas verwendet, so daß die o. g. Nachteile bei diesem Verfahren nicht wirksam werden, zumindest nicht für die Vorzugsvariante (alleiniger Einsatz der mittleren flüssigen Fraktion in der Festbettraffination).

Wegen des zu hohen Wassergehaltes der leichten flüssigen Fraktion ist eine gemeinsame Festbetthydrierung der leichten und mittleren flüssigen Fraktion nicht vorteilhaft, da der hohe Wassergehalt zur Wasserstoffpartialdruckabsenkung führt. Dieser hohe Wassergehalt resultiert zum einem aus dem Zusatz von Wasser zum Sumpffphasereaktionsprodukt, daß zur Verhinderung von Salzablagerungen in den Anlagenteilen eingespritzt wird und zum anderen aus dem bei der Sumpffphasehydrierung gebildeten Reaktionswasser.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein verbessertes kombiniertes Sumpffphase-Gasphase-Verfahren zur Hochdruckhydrierung von Kohle und/oder Schwerölen vorzuschlagen, das durch optimale Raffinationsbedingungen und sinnvolle wärmetechnische Kopplung gekennzeichnet ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird, besteht darin, ein verbessertes kombiniertes Sumpffphase-Gasphase-Hydrierverfahren vorzuschlagen, bei dem in der Sumpffphase gebildetes Leicht- und Mittelöl sowie Teilmengen des Sumpffphaseschweröles ohne oder mit nur teilweiser Druckabsenkung mit frischem Hydrierwasserstoff, aber ohne das in der Sumpffphase gebildete Prozeßwasser bzw. durch Quenchung eingetragene Wasser einer Gasphase-Raffination zugeleitet wird. Dazu wird das von den Feststoffen und infolge partieller Kondensation von der Hauptmenge der Schweröle befreite Sumpffphasereaktionsprodukt ohne oder mit nur teilweiser Druckabsenkung auf $< 343\text{ K}$ abgekühlt, nach Abtrennung der nichtkondensierten Anteile einer Schwerkrafttrennung unterzogen und die sich dabei einstellende leichtere Phase nach Wiederaufheizung zusammen mit frischem Hydrierwasserstoff der Gasphase zugeleitet.

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensgestaltung ist es möglich, mit geringem apparatetechnischem Aufwand in der Sumpffphase gebildetes Leicht- und Mittelöl sowie Teilmengen des Sumpffphaseschweröles gemeinsam ohne oder mit nur teilweiser Druckabsenkung zu raffinieren, wobei die relativ großen Wassermengen nicht über den Festbettreaktor geschleppt werden. Diese Reaktionsführung hat den Vorteil, daß praktisch keine Wasserstoffpartialdruckabsenkung eintritt.

Eine weitere Verbesserung ist möglich, wenn das Verfahren mit einer Destillation gekoppelt ist. Die unter dem hohen Druck partiell auskondensierten Schweröle enthalten aufgrund der unscharfen Trennung auch Mittelöle. Es kann deshalb vorteilhaft sein, diese Fraktion vor der Rückführung zur Anmischung zu destillieren.

Das abgetrennte Mittelöl kann dann dem Gasphaseeinsatzprodukt zugemischt werden, so daß der gesamte Ölgewinn der Sumpffphase raffiniert wird.

Im folgenden soll die erfindungsgemäße Verfahrensgestaltung detailliert beschrieben werden.

Das den letzten Sumpffphasenreaktor verlassende Reaktionsprodukt wird zunächst im Heißabscheider einer Phasentrennung unterzogen. Feststoffe und flüssige Bestandteile, insbesondere Schweröle, gelangen zur Rückstandsaufarbeitung. Das verbleibende, noch dampfförmige Reaktionsprodukt enthält aber noch relativ große Mengen Schweröle. Diese werden infolge Abkühlung des Reaktionsproduktes auf 488 bis 623 K zum großen Teil auskondensiert und gelangen zur Anmischung oder zu einer atmosphärischen Destillation. Die Abkühlung des Sumpffphasenreaktionsproduktes kann auch schon vor dem Heißabscheider erfolgen, so daß die Feststoffe und die Hauptmenge der Schweröle gemeinsam im Heißabscheider abgetrennt werden.

Dieses Feststoff-Flüssig-Gemisch gelangt zur Vakuumdestillation. Die partielle Kondensation vor dem Heißabscheider bringt wärmetechnische Vorteile und verhindert die bekannten Verkokungserscheinungen im Heißabscheider. Das von den Feststoffen und der Hauptmenge der Schweröle befreite Sumpffphasereaktionsprodukt wird in einem Wärmeübertrager auf $< 343\text{ K}$ gekühlt. Vor der Abkühlung wird das Sumpffphasereaktionsprodukt mit Wasser gequenchet, um sich während der Abkühlung bildende Salze zu lösen. Im nachfolgenden Abscheider fallen Öle und Prozeßwässer an, während Nichtkondensiertes zur Kreislaufgaswäsche gelangt. Infolge der unterschiedlichen Dichte sammelt sich bei ausreichender Verweilzeit das mit wasserlöslichen Kohlenwasserstoffen vermischte Prozeßwasser am Boden des Abscheiders, während das Öl, hauptsächlich Leicht- und Mittelöl, seitlich austritt. Nach Wiederaufheizung wird dieses Gemisch zusammen mit frischem Wasserstoff dem Festbettraffinationsreaktor zugeleitet.

Zur besseren Trennung von Öl und Wasser kann das gesamte Flüssigprodukt des Abscheiders einem speziellen Schwerkraftscheidegefäß zugeführt werden.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung ist die wärmetechnische Kopplung von Kondensation des von Feststoffen und der Hauptmenge an Schwerölen befreiten Sumpffphasereaktionsproduktes und Wiederaufheizung des Festbettraffinationseinsatzproduktes.

Dabei dient die leichte Kondensationsphase als Kühlmittel für die Kondensation des von Feststoffen und der Hauptmenge an Schwerölen befreiten Sumpffphasereaktionsproduktes und wird dabei selbst so weit aufgeheizt, daß nach Mischung mit heißem Hydrierwasserstoff die für die Festbettraffination notwendige Temperatur erreicht wird.

Besonders vorteilhaft ist eine weitere Ausführungsform, bei der durch Kopplung der kombinierten Sumpffphase und Festbettraffination mit einer Vakuumdestillation der für die Mischung mit dem Festbettraffinationseinsatzprodukt notwendige heiße Hydrierwasserstoff durch Wärmeübertragung mit dem Sumpffphasereaktionsprodukt bereitgestellt wird. Dazu erfolgt zwischen Sumpffphasenreaktor und Heißabscheider eine 1. Wärmeübertragung, bei der das Sumpffphasereaktionsprodukt abgekühlt und dabei partiell kondensiert wird. Das hohe Wärmeniveau des Sumpffphasereaktionsproduktes an dieser Stelle

ermöglicht das Aufheizen des Wasserstoffes auf die Anspringtemperatur der Sumpfphase. Diese Temperatur reicht auch aus, um im Gemisch mit dem im 2. Wärmeübertrager wiederaufgeheizten Öl die Anspringtemperatur der Festbettraffination zu erreichen.

Die bei dieser Technologie zwangsläufig anfallenden größeren Abschlämmengen werden in der Vakuumdestillation verarbeitet. Während das Schweröl zur Anmischung zurückgelangt, wird das anfallende Mittelöl gemeinsam mit der leichten Phase aus der Schwerkrafttrennung im 2. Wärmeübertrager aufgeheizt und nach Mischung mit heißem Wasserstoff der Festbettraffination zugeleitet.

Zur Aufheizung des Einsatzproduktes der Festbettraffination wird das über Kopf des Heißabscheiders gehende Produkt verwendet. Es kühlt sich dabei selbst ab und sammelt sich nach teilweiser Kondensation im Kaltabscheider. Durch die Zumischung des Vakuummittelöles zur als Kühlmittel fungierenden leichteren Phase aus dem Kaltabscheider bzw. Schwerkraftscheidegefäß wird eine intensive Kühlung des Heißabscheiderkopfproduktes erreicht, so daß ggf. auf einen Schlußkühler verzichtet werden kann.

Die erfindungsgemäße Reaktionsführung verbindet die Vorteile der klassischen zweistufigen Kohle- bzw. Teerhydrierung (in der Raffination sauberes Hydriergas, hoher Wasserstoffpartialdruck, kein Durchschleppen von Prozeßwasser) mit den Vorteilen der modernen Kombifahrweisen (Ausnutzung Sumpfphasendruck, Energieeinsparung), wobei vorteilhafterweise der gesamte Ölgewinn gemeinsam und größtenteils ohne bzw. mit nur teilweiser Druckabsenkung raffiniert wird.

Die Kombination von Abkühlung des Heißabscheiderkopfproduktes und Wiederaufheizung des Raffinationseinsatzproduktes minimiert weiter den energetischen Aufwand.

Die zusätzliche Kopplung mit einer Vakuumdestillation bringt weitere energetische und stoffliche Vorteile und die Möglichkeit, mit der Wahl der Temperaturen in den beiden Wärmeübertragungsstufen die Mengen und Qualitäten aller Stoffströme vom Anmischöl bis zum Raffinationsprodukt zu optimieren.

Ausführungsbeispiel

Anhand eines Ausführungsbeispiels und einer schematischen Darstellung (Fig. 1) soll die Erfindung näher erläutert werden. Gemahlene und getrocknete Kohle 1 wurde zusammen mit Katalysator 2 und Anmischöl 3 zu einem Kohlebrei gemischt. Aus einem entsprechenden Vorratsbehälter 4 wurde die Maische mit einer Breipresse 5 auf einen Druck von 30 MPa gebracht. Nach Zugabe eines Teiles Hydrierwasserstoff 6 erfolgte in einem Vorheizer 7 eine Erwärmung auf 693 K und nach Zuspiesung eines weiteren Teiles, bereits aufgeheizten Hydrierwasserstoffes 6 die Einspeisung in den Sumpfphasereaktor 8. Hier erfolgte die Umsetzung der Kohle zu Ölen und ölähnlichen Produkten. Am Austritt des Reaktors 8 hatte das Reaktionsprodukt eine Temperatur von 733 K und gelangte so in einen nachgeschalteten Wärmeübertrager 9. Hier wurde mit Hydrierwasserstoff 6 das Reaktionsprodukt auf 573 K abgekühlt, wobei sich der Hydrierwasserstoff 6 auf 693 K erwärmte. Ein Teil des erwärmten Hydrierwasserstoffes wurde der zu hydrierenden Maische vor dem Sumpfphasereaktor 8 zugegeben. Das teilkondensierte Gemisch gelangte in den Heißabscheider 10 zur Phasentrennung. Die über Kopf entweichenden Dämpfe und Gase 11 gelangten in einen weiteren Wärmeübertrager 12 und wurden dort auf 313 K gekühlt. Im nachfolgenden 1. Kaltabscheider 13 wurden die noch vorhandenen Gase als Kreislaufgas 14 abgezogen und zur Weiterverarbeitung (Kreislaufgaswäsche) geleitet.

Das im Sumpf des 1. Kaltabscheiders 13 sich sammelnde Produkt 15 wurde unter Systemdruck einem Schwerkraftscheidebehälter 16 zugeführt. Die leichtere Phase 17 wurde nach Zupumpen einer Mittelölfraction 18 aus der Vakuum-Flash-Destillation 10 mittels Pumpe 19 wieder dem Wärmeübertrager 12 zugeführt. Das Gemisch wurde hier auf 543 K aufgeheizt und gelangte nach Mischung mit dem anderen Teil des heißen Hydrierwasserstoffes aus dem Wärmeübertrager 9 in den Raffinationsreaktor 24, der mit Festbettkatalysator gefüllt war. Hier wurden Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen von den Ölen abgespalten. Das aus dem Raffinationsreaktor 24 austretende Produkt wurde in einem Kühler 25 gekühlt und im 2. Kaltabscheider 26 in Kreislaufgas 27 und Ölgewinn 28 aufgetrennt. Das Kreislaufgas 27 wurde zusammen mit dem Kreislaufgas 14 gereinigt und zusammen mit Frischwasserstoff als Hydrierwasserstoff 6 im Prozeß wieder eingesetzt. Der raffinierte Ölgewinn 28 wurde destillativ in die Zielprodukte Benzin und Dieselöl aufgearbeitet.

Das im Sumpf des Heißabscheiders 10 anfallende Feststoff-Flüssig-Gemisch 23 wurde in eine Vakuum-Flash-Kolonne 20 entspannt. Das Kopfprodukt dieser Destillation, eine Mittelölfraction 18 wurde dem den Scheidebehälter 16 verlassenden Produktstrom 17 mittels Pumpe 19 zugepumpt. Als weitere Fraktion fiel Schweröl 22 an, welches gemeinsam mit einem Teil Fremdschweröl als Anmischöl 3 verwendet wurde.

Als Sumpf der Vakuum-Flash-Kolonne entstand ein festes Granulat 21, bestehend aus Asche, Katalysator, nicht umgesetzter Kohle und asphaltenartigen Ölen.

Die schwerere Phase 29 aus dem Scheidebehälter 16 wurde der Abwasserbehandlung zugeführt.

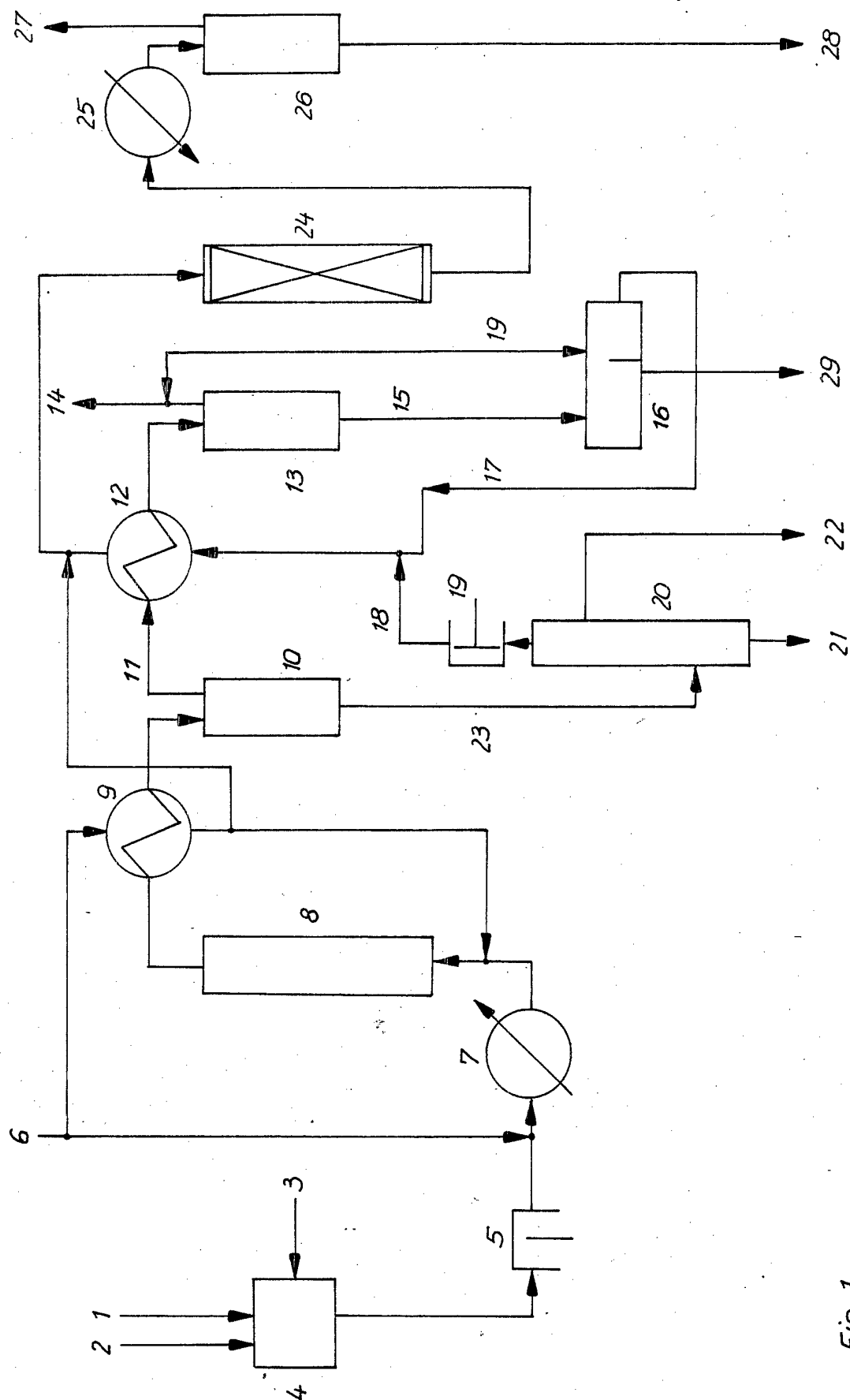


Fig. 1