



(12) Wirtschaftspatent

Ertelt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 265 156 A1

4(51) C 10 G 1/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WPC 10 G / 271 535 6

(22) 27.12.84

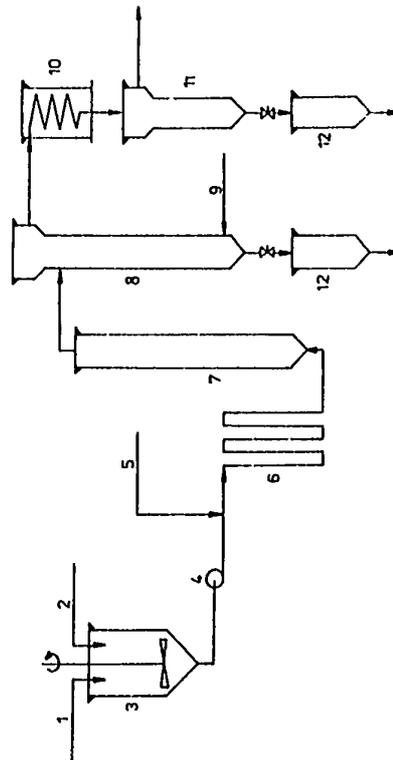
(44) 22.02.89

(71) Brennstoffinstitut Freiberg, Halsbrücker Straße 34, Freiberg, 9200, DD,

(72) Mehnert, Eberhard, Dr. rer. nat.; Räppel, Peter, Dr. rer. nat.; Eidner, Dieter, Dr.-Ing.; Knauf, Günther, Dr.-Ing.; Teubel, Johannes, Prof. Dr. rer. nat.; Jähnig, Klaus, Dipl.-Ing.; Brosche, Peter, Dr. rer. nat.; Modde, Peter, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Hydrierung von Kohle

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kohle (vornehmlich Braunkohle) oder kohlenstoffhaltigen Produkten durch Hydrierung mit CO/H<sub>2</sub>-Gemischen im angemischten Zustand. Erzielt werden soll eine Minimierung der karbonylbildenden Reaktionen im Bereich des Abscheidersystems bei gleichzeitiger Erhöhung der Effektivität des Hydrierprozesses bei gegebenem Hydriergasverbrauch. Daraus leitet sich die Aufgabe ab, ein Verfahren vorzuschlagen, bei dem die karbonylbildende Reaktion zwischen dem CO-Gehalt des Hydriergases und den Gefäß- und Ruhrwandungen des dem Hydrierreaktor nachgeschalteten Abscheidersystems weitgehend unterdrückt und die Ausbeute erhöht wird. Erfindungsgemäß wird der CO-Partialdruck im Produktgas durch Zumischung einer zweiten Gasqualität mit vermindertem CO-Gehalt bei gegebenem Prozeßdruck auf einen Partialdruck von unter 10 MPa abgesenkt. Fig. 1



Figur 1

### Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kohle (vornehmlich Braunkohle) oder kohlenstoffhaltigen Produkten durch Hydrierung im Gleichstrom mit einem CO/H<sub>2</sub>-Gemisch im angemischten Zustand, **dadurch gekennzeichnet**, daß der CO-Partialdruck im Produktgas durch Zumischung einer zweiten Gasqualität mit vermindertem CO-Gehalt bei gegebenem Prozeßdruck auf einen Partialdruck von unter 10 MPa (vorzugsweise unter 7,5 MPa) abgesenkt wird, wobei entweder
  - das Produktgas einer nachgeschalteten, im Gegenstrom mit Wasserstoff (oder einem gegenüber der ersten Hydrierstufe mit Wasserstoff angereichertes Hydriergas) vorzugsweise unter Katalysatorzusatz betriebenen zweiten Hydrierstufe oder
  - das Strippgas des als Stripper nachgeschalteten Heißabscheiders oder
  - ein einfach zugemischtes Verdünnungsgasverwendet werden und beide Gasströme im gemischten Zustand dem Abscheidersystem zugeführt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zumischung des zweiten Gasstromes bei einer Mischtemperatur oberhalb 220°C (vornehmlich über 350°C) erfolgt.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kohle (vornehmlich Braunkohle) oder kohlenstoffhaltigen Produkten durch Hydrierung mit CO/H<sub>2</sub>-Gemischen im angemischten Zustand:

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Kohle und kohlenstoffhaltige Produkte sind mit CO/H<sub>2</sub>-Gemischen bzw. Wasserstoff bei erhöhten Drücken und Temperaturen in der Sumpffphase hydrierbar.

Der Einsatz von CO/H<sub>2</sub>-Gemischen erfolgt vornehmlich zur nichtkatalytischen Hydrierung von Braunkohle. Als Reaktionsprodukt entstehen überwiegend hochsiedende Produkte.

Im Falle einer durchgreifenden hydrierenden Spaltung wird reiner Wasserstoff in Verbindung mit einem in der Kohle-/Ölmaische suspendierten Katalysator (Sumpfasenkatalysator) eingesetzt. Die Produkte liegen in diesem Fall vornehmlich im Leicht- und Mittelölbereich. Gasförmige Kohlenwasserstoffe sind ein unerwünschtes Nebenprodukt. Die Aufarbeitung der Produkte erfolgt in der Regel destillativ.

Die nichtkatalytische Hydrierung mit CO/H<sub>2</sub>-Gemischen läßt sich als zweistufige Reaktion interpretieren:

1. Reduktive Depolymerisation  
(Reaktand: Kohlenmonoxid)
2. Hydrierung der entstandenen Spaltprodukte  
(Reaktand: Wasserstoff)

Der erste Reaktionsschritt läuft im Fall sauerstoffreicher Braunkohle ohne Katalysatorzusatz rasch ab. Der zweite Reaktionsschritt erfordert den Zusatz eines Katalysators. Da bisher bei Einsatz von CO/H<sub>2</sub>-Gemischen generell ohne Katalysator gearbeitet wurde, beschränkte sich das Verfahrensprinzip auf eine depolymerisierende Verflüssigung der Einsatzkohle mit einer gegenüber der katalytischen Verfahrensweise stark verminderten Wasserstoffaufnahme.

In der technologischen Gestaltung erfolgt sowohl beim katalytischen als auch beim nichtkatalytischen Verfahrensprinzip die Hydrierung der Kohle bzw. der kohlehaltigen Produkte im Gleichstrom, wobei oft mehrere Reaktoren hintereinander angeordnet sind. Der Hauptnachteil dieser Verfahrensweise ist, daß die in den ersten Reaktoren gebildeten flüssigen Kohlenwasserstoffe in den nachgeschalteten Reaktoren weiter den Bedingungen der hydrierenden Spaltung unterliegen und somit in einem hohen Maße bis zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wie Methan, Äthan, Propan und Butan umgesetzt werden. Es wurde deshalb bereits vorgeschlagen (DE 3031477), daß zwischen den Reaktionsräumen aus dem dort vorliegenden Hydrierzwischenprodukt ein Teil der Gase und Dämpfe abgetrennt und das verbliebene Restprodukt dem nachgeschalteten Reaktionsraum zugeführt wird.

Der Nachteil dieser Lösung besteht darin, daß zwischen den Reaktoren ein zusätzlicher Heißabscheider mit je einem geregelten Abgang für die gas- und dampfförmigen Produkte und die feststoffhaltige Flüssigkeit oder eine spezielle Ausführung des Reaktorkopfes mit ebenfalls diesen geregelten Abgängen erforderlich ist. Außerdem ist unter Beachtung des Problems der Rückvermischung durch eine weitere Vorrichtung die erneute Zugabe und Vermischung von Hydrierfrischgas erforderlich. Ein weiterer Vorschlag (DE 2737337) beinhaltet neben der Trennung der gas- und dampfförmigen Produkte von den Flüssigprodukten nach der ersten Verflüssigungsstufe die destillative Aufarbeitung der Flüssigprodukte unter Erzeugung eines Destillates und eines Rückstandes und den Einsatz des Destillationsrückstandes gemeinsam mit Hydriergas in einer weiteren Hydrierstufe. Der Nachteil dieser Lösung besteht in dem hohen apparativen und energetischen Aufwand, der durch die Entspannung, Destillation und erneute Druckerhöhung bedingt ist.

Ebenfalls vorgeschlagen wird die Gegenstromführung von Maische und Hydriergas (WP 158036). Diese Betriebsführung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlemaische am oberen Ende des Reaktors mit einer Temperatur von 80°C bis 350°C und das wasserstoffhaltige Gas am unteren Ende des Reaktors mit einer Temperatur von 20°C bis 250°C zugeführt wird. In der im Mittelteil des Reaktors befindlichen Hydrierzone beträgt die Temperatur 400°C bis 500°C. Unter diesen Bedingungen führt das Hydriergas erhebliche Mengen an Kohlenwasserstoffen dampfförmig aus der Hydrierzone heraus, die im Oberteil des Reaktors auf Grund der Abkühlung an der mit tieferer Temperatur zugeführten Maische z. T. kondensieren und damit erneut der Hydrierzone zugeführt werden. Eine solche Verfahrensweise bedingt, daß der Anteil der im mittleren Bereich siedenden Hydrierprodukte gering bleibt und eine hohe Gasbildung unvermeidlich ist. Eine technische Anwendung der Gegenstromführung ist noch nicht erfolgt.

Bekannt ist weiterhin die Intensivierung der Trennung zwischen den gas- und dampfförmigen Produkten und dem Feststoff-Flüssigkeits-Gemisch in einem Stripper durch die Gegenstromführung von Hydrierprodukt und einem wasserstoffhaltigen Gas (DE 2748706). In diesem Stripper können bei ausreichender Aufenthaltszeit auch Hydrierreaktionen noch ablaufen. Dazu wird der Einbau von Prallblechen oder Füllkörpern in den Stripper vorgeschlagen. Solche Einbauten sind jedoch bei dem Feststoffgehalt des Hydrierproduktes als sehr problematisch einzuschätzen.

Weiterhin wird der Anteil der noch stattfindenden Hydrierreaktionen dadurch begrenzt, daß bei hohen Temperaturen eine erhöhte Bildung von Koks und bei niedrigen Temperaturen eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit vorliegt. Ein weiteres Problem bei Einsatz eines CO/H<sub>2</sub>-Hydriergases besteht in der Karbonylbildung durch Reaktion des Kohlenmonoxids mit dem Behälter- und Rohrmaterial. Diese Reaktion führt zu einem erheblichen Materialverschleiß und berührt wegen der gesundheitsschädigenden Wirkung der Karbonyle arbeitshygienische Aspekte. Die Karbonylbildung läuft vornehmlich im Temperaturbereich von 50°C bis etwa 220°C. Oberhalb des genannten Temperaturbereiches nimmt der Zerfall gebildeter Metallkarbonyle zu. Neben dem dem Hydrierreaktor vorgeschalteten Anlagenteilen sind damit besonders der Bereich des Heiß- und Kaltabscheiders hinsichtlich karbonylbildender Reaktionen gefährdet. Wirksame Lösungsvorschläge für die beschriebene Problematik existieren bisher nicht.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Minimierung der karbonylbildenden Reaktionen im Bereich des Abscheidersystems bei gleichzeitiger Erhöhung der Effektivität des Hydrierprozesses bei gegebenem Hydriergasverbrauch.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu benennen, bei dem die karbonylbildende Reaktion zwischen dem CO-Gehalt des Hydriergases und den Gefäß- und Rohrwandungen des dem Hydrierreaktor nachgeschalteten Abscheidersystems weitgehend unterdrückt und durch Verminderung des Anfalles an gasförmigen Kohlenwasserstoffen gleichzeitig die Ausbeute an Flüssigprodukten erhöht wird.

Die Bildung von flüchtigen Metallkarbonylen, wie z. B. Eisenpentakarbonyl hängt äußerst stark vom CO-Partialdruck im Reaktionssystem ab. Für die im kritischen Bereich liegende Temperatur von 250°C ergeben sich beispielsweise folgende Gleichgewichtskonzentrationen an Fe(CO)<sub>5</sub>:

— CO-Partialdruck	[MPa]	20	15
— Fe(CO) <sub>5</sub>	[mg/m <sup>3</sup> i. N.]	33 · 10 <sup>3</sup>	8,7 · 10 <sup>3</sup>
— CO-Partialdruck	[MPa]	10	5
— Fe(CO) <sub>5</sub>	[mg/m <sup>3</sup> i. N.]	1,1 · 10 <sup>3</sup>	37,6

Auf Grund des Charakters dieser Umsetzung als Zeitreaktion werden diese Gleichgewichtswerte mit abnehmender Verweilzeit des Hydriergases im kritischen Temperaturbereich zunehmend weniger erreicht.

Dieser Effekt der verlangsamten Gleichgewichtsannäherung ist bei verminderten CO-Partialdrücken (unter 10 MPa) besonders deutlich. Erfindungsgemäß wird das Problem der Karbonylbildung im Abscheidersystem gelöst durch Absenkung des CO-Partialdruckes bei gegebenem Prozeßdruck auf Werte unter 10 MPa (vorzugsweise unter 7,5 MPa).

Das erfindungsgemäße Verfahren ist durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

- Die Hydrierung der angemischten Kohle oder kohlenstoffhaltigen Substanz erfolgt zweistufig mit unterschiedlichen Gasqualitäten. Dabei wird die erste Hydrierstufe im Gleichstrom mit einem CO/H<sub>2</sub>-Gemisch betrieben. Es schließt sich unmittelbar eine zweite mit Wasserstoff (oder einem gegenüber der ersten Hydrierstufe mit Wasserstoff angereichertes Hydriergas) im Gegenstrom zu betreibende Hydrierstufe an.
- Die Abführung der gas- und dampfförmigen Produkte aus beiden Stufen erfolgt gemeinsam, vorzugsweise am Kopf der zweiten Hydrierstufe. Die Vermischung der beiden Gasströme erfolgt im Temperaturbereich über 220°C (vornehmlich über 350°C).
- Das Mischungsverhältnis der beiden Hydriergasströme aus der ersten und zweiten Hydrierstufe ist so einzustellen, daß im abfließenden Gasgemisch der CO-Partialdruck maximal 10 MPa beträgt.

Es gelten weiterhin folgende Merkmale:

- Zur Katalysierung der Hydrierreaktion ist die Zuführung eines festen (in Maischöl suspendierten) und/oder gasförmigen Katalysatorführung erfolgt vorzugsweise erst hinter der ersten Hydrierstufe.
  - Die Prozeßtemperatur der zweiten Hydrierstufe liegt im Bereich der Reaktionszone um 20 bis 120 K (vorzugsweise um 30 bis 80 K) höher als im Fall der ersten Hydrierstufe.
- Anstelle der erfindungsgemäß benannten zweiten Hydrierstufe können zur Absenkung des CO-Partialdruckes im Produktgas der ersten Hydrierstufe auch folgende technologische Varianten angewendet werden:
- Betrieb des nachgeschalteten Abscheiders mit Stripppgas,
  - Zumischung einer zweiten Gaskomponente zum Produktgas der ersten Hydrierstufe.

In beiden Fällen entfällt im Sinne der erfindungsgemäßen Lösung die Notwendigkeit, ein wasserstoffreiches Gas einzusetzen. Das zuzumischende Gas muß einen CO-Anteil besitzen, der niedriger liegt als im Produktgas der ersten Hydrierstufe. Die erfindungsgemäß benannten Verfahrensmerkmale führen neben der Minimierung karbonylbildender Reaktionen zu folgenden Vorteilen:

- Die zweistufige Fahrweise ermöglicht in Verbindung mit dem benannten Temperaturregime den Einsatz der Gegenstromfahrweise ohne den Nachteil der Kondensation und Rückführung der entstandenen Flüssigprodukte in die Reaktionszone. Daraus resultiert neben apparativen und wärmetechnischen Vorteilen im Bereich des Wärmetauschers eine Minimierung der Entstehung von C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen zugunsten der Flüssigproduktausbeute.
- Die in der ersten Hydrierstufe gebildete, unter Prozeßbedingungen verdampfbare Kohlenwasserstoffe werden ohne zusätzlichen Aufwand aus dem Hydrierprodukt abgetrennt, womit eine weitere spaltende Hydrierung vermieden, und der Ballastgasanteil im Hydriergas der zweiten Hydrierstufe gesenkt wird. Der Anfall gasförmiger C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe liegt im Fall der nichtkatalytischen Hydrierung mittels CO/H<sub>2</sub>-Hydriergas von vornherein sehr niedrig.
- Die gleichzeitige Nutzung der zweiten Hydrierstufe als Heißabscheider und Stripper vermindert den apparativen Aufwand.

#### Ausführungsbeispiel

Die erfindungsgemäße Lösung soll nachstehend an Hand des in Figur 1 dargestellten technologischen Schemas näher erläutert werden.

1. Vorgetrocknete Einsatzkohle (1) mit einem Restwassergehalt von 20 Ma.-% und Maischöl (2) werden in einer Kugelmühle gemischt, zerkleinert und nach Zwischenspeicherung in einem Maischebehälter (3) mittels Maischepumpe (4) in das Reaktionssystem (Prozeßdruck: 30 MPa) eingebracht. Nach Zusatz des CO/H<sub>2</sub>-haltigen Hydriergases (5)

CO-Anteil            50 Vol.-%  
H<sub>2</sub>-Anteil            50 Vol.-%

wird die Maische im Vorheizer (6) auf 405°C aufgeheizt und der Vorhydrierstufe (7) zugeführt. Durch ablaufende Spaltreaktionen entstehen aus der Einsatzkohle bei einem Umsatzgrad von 87% neben überwiegend hochsiedenden Reaktionsprodukten 22 Ma.-% unter Prozeßbedingungen verdampfbare Flüssigprodukte. Das Hydriergas hat nach der ersten Hydrierstufe folgende Zusammensetzung:

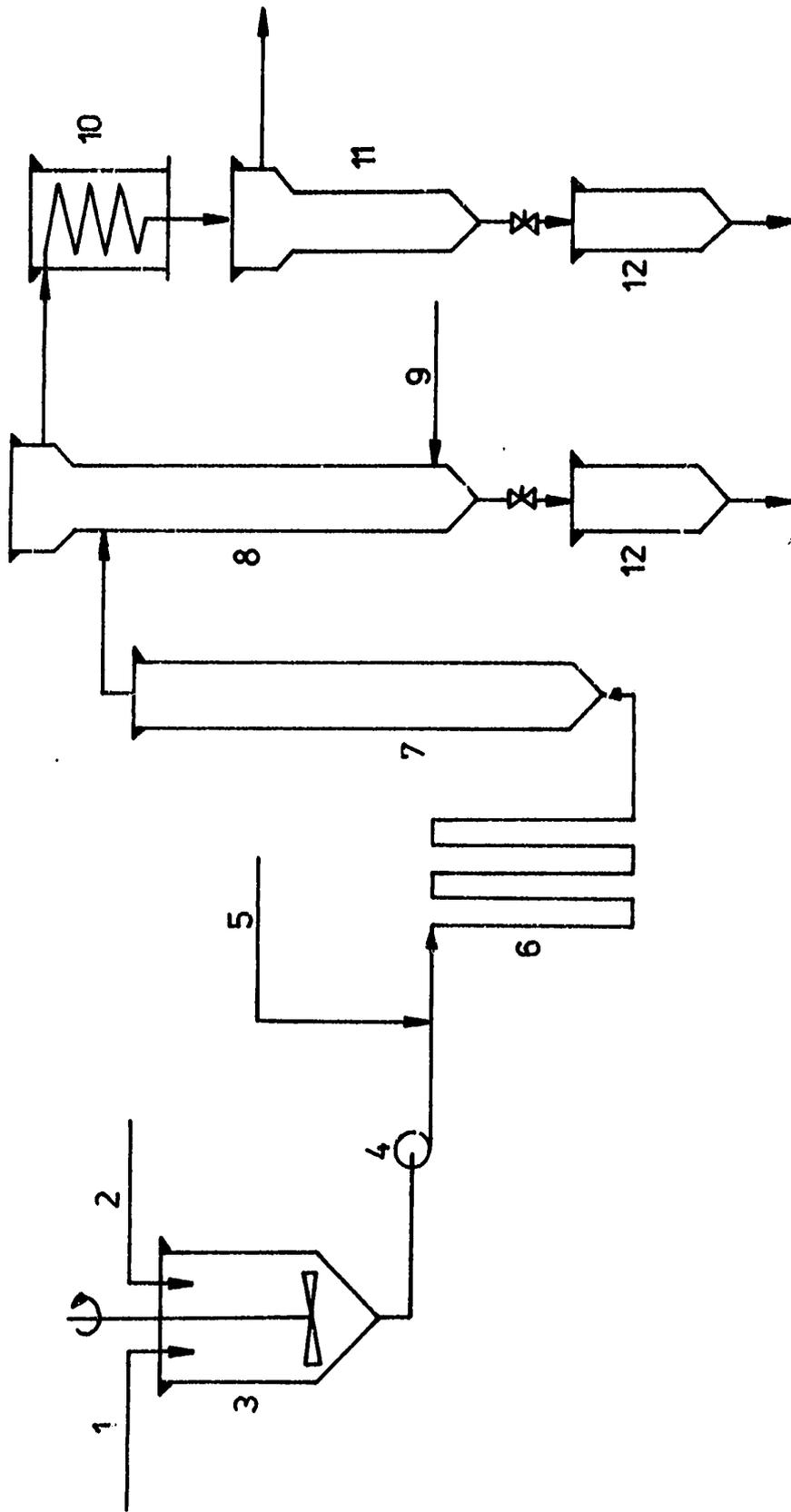
CO            39,9 Vol.-%  
H<sub>2</sub>            42,4 Vol.-%  
CO<sub>2</sub>          9,3 Vol.-%  
CH<sub>4</sub>          0,7 Vol.-%  
C<sub>2</sub>... C<sub>4</sub>      0,5 Vol.-%  
H<sub>2</sub>O          6,7 Vol.-%  
H<sub>2</sub>S          0,4 Vol.-%  
N<sub>2</sub>            0,1 Vol.-%

Der CO-Partialdruck beträgt 12,0 MPa.

Es ist eine zweite, im Gegenstrom zu betreibende Hydrierstufe (8) nachgeschaltet, die mit einem mit Wasserstoff angereicherten Hydriergas (9) beschickt wird. Das Verhältnis der Hydriergasströme in beiden Hydrierstufen beträgt 1:2. Das Hydriergas der zweiten Hydrierstufe hat folgende Zusammensetzung:

	Eingang [Vol.-%]	Ausgang
CO-Anteil	8	7,4
H <sub>2</sub> -Anteil	90	88,7
C <sub>1</sub> ... C <sub>4</sub> -KW	1	1,4
Rest (N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> )	1	2,5

Der CO-Partialdruck in dem zur Kühlstufe (10) und Kaltabscheider (11) abfließenden Mischgas sinkt damit auf 5,5 MPa. Der Austrag des Verflüssigungsproduktes erfolgt über die Entspannungsgefäße (12).



Figur 1