



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 287 796 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **06.12.95** Int. Cl.⁸: **C10G 49/12**

Anmeldenummer: **88103755.0**

Anmeldetag: **10.03.88**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Verfahren zur hydrierenden Konversion von Schwer- und Rückstandsölen.

Priorität: **30.03.87 DE 3710021**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.10.88 Patentblatt 88/43

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
06.12.95 Patentblatt 95/49

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 182 309

Patentinhaber: **VEBA OEL Technologie und
Automatisierung GmbH
Alexander-von-Humboldt-Strasse
D-45896 Gelsenkirchen (DE)**

Erfinder: **Merz, Ludwig, Dr.
Klausener Strasse 18
D-4350 Recklinghausen (DE)**
Erfinder: **Niemann, Klaus, Dr.
Walsumermarkstrasse 92
D-4200 Oberhausen (DE)**
Erfinder: **Kretschmer, Klaus
Klosterstr. 94
46282 Dorsten (DE)**

Vertreter: **Lindner, Wolfgang, Dr.
Alexander-von-Humboldt-Strasse
D-45896 Gelsenkirchen (DE)**

EP 0 287 796 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

In der älteren Patentanmeldung EP-A-0 263 522 mit ihrer Priorität DE-A 3634275.0 wird ein Verfahren zur hydrierenden Konversion von Schwer- und Rückstandsölen, Alt- und Abfallölen sowie ggf. deren Mischungen mit gemahlene Braun- und Steinkohlen in der Sumpf- bzw. kombinierten Sumpf- und Gasphase mit wasserstoffhaltigen Gasen bei einem Wasserstoffpartialdruck von 50 bis 300 bar, vorzugsweise 150 bis 200 bar, einer Temperatur von 250 bis 500 °C, vorzugsweise 400 bis 490 °C, einem Gas-Öl-Verhältnis von 100 bis 10 000 Nm³/t, vorzugsweise 1 000 bis 5 000 Nm³/t flüssiger und fester Einsatzprodukte unter Zusatz wenigstens eines Additivs in Mengen von 0,5 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge flüssiger und fester Einsatzprodukte vorgeschlagen und zwecks Erhöhung des spezifischen Durchsatzes der Sumpfphasereaktoren das Additiv in zwei unterschiedlichen Korngrößenbereichen zugesetzt.

Ein Verfahren zur Aufarbeitung von kohlenstoffhaltenden Abfällen und Biomasse durch Hydrierung derselben bei erhöhter Temperatur und einem Wasserstoffdruck von wenigstens 1 bar ist in der EP-A-0 182 309, beschrieben.

Bei der hydrierenden Konversion von Schwer- und Rückstandsölen, Alt- und Abfallölen, insbesondere in Mischung mit organischen oder synthetischen Stoffen, die in eine feindisperse Verteilung gebracht werden müssen, bevor sie in die Sumpfphasenhydrierung eingespeist werden, zeigte sich, daß es Schwierigkeiten bereitet, eine ausreichende Füllung der Sumpfphasereaktoren, wie sie sich in dem beobachteten Druckabfall über die Reaktorhöhe ausdrückt, zu erreichen.

Ausgehend von dieser Erkenntnis ist es ein Ziel der Erfindung, durch Zumischung der Abfallöle oder Abfallstoffe zu den Einsatzprodukten der Hydrierung von Rückstandsöl oder Schweröl auf Mineralölbasis, ggf. in Mischung mit feingemahlener Kohle, in der Hydrierung ein Syncrude herzustellen, dessen Eigenschaften im wesentlichen durch die Produkte aus dem Rückstandsöl bestimmt sind. Damit sollen die mit der Entsorgung der vorgenannten Abfallöle oder Abfallstoffe durch Deponie oder thermische Verbrennungsverfahren verbundenen evidenten Probleme vermieden werden.

Weitere Merkmale, Ziele und die verschiedenen Vorteile der Erfindung sind aus der folgenden Beschreibung und den Patentansprüchen ersichtlich.

Gegenstand der Erfindung ist ein.

Verfahren zur hydrierenden Konversion von

- Schwer- und Rückstandsölen,
- Alt- und Abfallölen sowie
- ggf. deren Mischungen mit gemahlene Braun- und Steinkohlen

in der Sumpf- bzw. kombinierten Sumpf- und Gasphase mit wasserstoffhaltigen Gasen bei

- einem Wasserstoffpartialdruck von 50 bis 350 bar, vorzugsweise 150 bis 200 bar,
- einer Temperatur von 250 bis 500 °C, vorzugsweise 400 bis 490 °C,
- einem Gas-Öl-Verhältnis von 100 bis 10 000 Nm³/t, vorzugsweise 1 000 bis 5 000 Nm³/t flüssiger und fester Einsatzprodukte

dadurch gekennzeichnet, daß

wenigstens ein Feststoff

- in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Gesamtmenge flüssiger und fester Einsatzprodukte - und mit den Korngrößenbereichen
 - 90 µm oder weniger und
 - 100 µm bis 1 000 µm, vorzugsweise 100 bis 500 µm,
 die jeweils entweder innerhalb einer kontinuierlichen Korngrößenverteilung oder bevorzugt als zwei scharf getrennte Fraktionen vorliegen,

zugesetzt wird und

Mischungen von

- a) Schwer- oder Rückstandsölen
- b)
 - Alt- und Abfallölen, nämlich
 - PCB-haltige bzw. halogenhaltige Altöle, die auch feststoffhaltig sein können
 - Transformatoren-Öle
 - Hydraulik-Öle
 - Deponie-Sickeröle
 - Bilgenöle
 - Klärschlämmen aus
 - Vorklärbecken

- biologischer Klärung
- Faultürmen
- Lackschlämmen
- halogenhaltigen Lösungsmitteln
- 5 • organischen Rückständen aus
 - chemisch-Reiniger-Betrieben
 - der Teileentfettung
 - Reinigungsbädern
 - der Tankreinigung
 - 10 - der Destillation halogenhaltiger Lösungsmittel oder aus Recycling-Prozessen
- oder
 - Kunststoffen, Altkunststoffen, Kunststoff-Produktionsabfällen

bei einem Durchsatz von 0,1 bis 2 t/m³h - bezogen auf Schwer- oder Rückstandsöl - und im Gewichtsverhältnis von 100 : 1 bis 1 : 1,5 eingesetzt werden.

15 Das vorliegende Verfahren der Zumischung von Abfallölen oder Abfallstoffen, d. h. organischen oder synthetischen, unvernetzte oder auch vernetzte Kohlenstoffketten aufweisenden Stoffen zu dem beispielsweise aus Rückstandsöl, Schweröl oder Vakuumrückstand bestehenden Einsatzstrom von Hydrieranlagen bzw. der Zumischung als Seitenstrom in den Hydrierreaktor hat die folgenden Vorteile.

Die Hydrierwärme, die bei der Konversion der schweren Öle entsteht, wird zur Umwandlung und 20 Dekontamination der Abfallöle oder Abfallstoffe unter den Bedingungen der Sumpfphasenhydrierung genutzt. Bei der hydrierenden Behandlung solcher Abfallöle oder Abfallstoffe ist im Normalfall nur eine geringe Wärmetönung zu erwarten. Dadurch wird das Vorheizersystem einer typischen Anlage zur Sumpfphasenhydrierung signifikant entlastet.

Die in den Hydrierreaktoren beim Betrieb aufrechterhaltene Blasensäule ist geeignet, auch feststoffhaltige 25 Abfallöle zu verarbeiten, indem die stabile Fluidodynamik der Mischung von Rückstandsöl oder Schweröl auf Mineralölbasis mit dem Hydriergas als "tragende" Komponente genutzt wird.

Bei Zumischung der Abfallöle oder Abfallstoffe zum Rückstandsöl auf Mineralölbasis entsteht in der Hydrieranlage ein Syncrude, das in gängigen Raffineriestrukturen weiter verarbeitet werden kann.

30 Mit dem vorgeschlagenen Verfahren gelingt es, Abfallöle oder Abfallstoffe, die als Sondermüll einzustufen sind, derartig zu entsorgen, daß die in diesen Stoffen enthaltenen kohlenstoffhaltigen Bestandteile, insbesondere auch Kohlenwasserstoffketten erhalten bleiben.

Gleichzeitig erfolgt eine weitgehende Entfernung sogenannter Heteroatome, insbesondere Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff sowie von Halogenen durch Überführung in die entsprechenden Wasserstoffverbindungen, Übergang in die Gasphase und deren Ausschleusung mit dem Abwasser, in dem sich die Halogenwasserstoffe sowie Ammoniak und Schwefelwasserstoff ganz oder teilweise lösen. 35

Die Gehalte der Einsatzstoffe an Schwermetallen oder aschebildenden Bestandteilen werden in den an die Sumpfphasenhydrierung anschließenden Heißabscheidersystemen wirksam in den Rückstand überführt. Je nach Art der Einsatzstoffe handelt es sich um unterschiedliche Mengen, beispielsweise sind bei feststoffhaltigen Altölen oder Klärschlämmen erhöhte Mengen an Aschebildnern und Schwermetallen über 40 den Rückstand auszuschleusen.

Die genannten, die kondensierte Phase bildenden Einsatzstoffe können in einer speziellen Fahrweise auch mit Kohle im Gewichtsverhältnis von 20 : 1 bis 1 : 1,5, vorzugsweise 5 : 1 bis 5 : 4 eingesetzt werden.

Bei Einsatz eines Feststoffs mit zwei Korngrößenbereichen in Form eines kohlenstoffhaltigen, oberflächenreichen suspendierten Feststoffes in die Sumpfphasenhydrierung in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5,0 Gew.-% ist es bevorzugt, Braunkohlenkokse aus Schacht- und Herdöfen, Ruße aus der Vergasung von Schweröl, Steinkohle, Hydrierrückständen oder Braunkohle und die daraus erzeugten Aktivkokse, Petrolkoks sowie Stäube aus der Winklervergasung von Kohle Verwendung finden zu lassen. 45

Mit Vorteil können die eingesetzten kohlenstoffhaltigen Feststoffe mit zwei Korngrößenbereichen mit Lösungen von Metallsalzen, von Metallen der 1. bis 8. Nebengruppe sowie der 4. Hauptgruppe des periodischen Systems der Elemente, vorzugsweise Eisen, Kobalt, Nickel, Vanadium oder Molybdän imprägniert sein. 50

Es kann auch zweckmäßig sein, als Feststoffe mit zwei Korngrößenbereichen 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5,0 Gew.-% Rotmasse, Eisenoxide, Elektrofilterstäube und Zyklonstäube aus der Metall- oder Erzaufarbeitung einzusetzen. Diese Massen können als solche oder auch nach Vorbehandlung, beispielsweise Sulfidierung u. dgl. eingesetzt werden. 55

Durch die Zugabe der kohlenstoffhaltigen, oberflächenreichen Feststoffe mit zwei Korngrößenbereichen in die Sumpfphasenhydrierung werden auch Reaktionen der Hydrodemetallisation und der Hydrodesulfurierung begünstigt, die zu einer Ausschleusung der metallhaltigen oder aschebildenden Bestandteile mit dem

Heißabscheiderrückstand führen. In dieser Form erfahren diese Bestandteile eine Überführung in einen Zustand, der leichter zu handhaben ist, als in dem Ausgangsmaterial. Darüber hinaus sind diese Bestandteile im Heißabscheiderrückstand soweit angereichert, daß sie beispielsweise auch nach metallurgischen Verfahren wiedergewonnen werden können.

5 Bevorzugt ist es, den Feststoff mit zwei Korngrößenbereichen in zwei scharf nach dem Kornspektrum getrennten Fraktionen einzusetzen, er kann aber auch in einer kontinuierlichen Korngrößenverteilung mit dem entsprechenden Grobkornanteil von 100 µm oder größer eingesetzt werden.

Bei der Hydrierung von Mischungen aus Schwer- oder Rückstandsölen, Alt- oder Abfallölen mit Klärschlämmen, wobei das Gewichtsverhältnis Öl zu Klärschlamm, vorzugsweise von 10 : 1 bis 1 : 1,5 liegt, 10 kann ein Klärschlamm eingesetzt werden, der einen entsprechenden Anteil an Grobkornfraktion von 100 µm oder größer enthält.

Der Anteil der Grobkornfraktion kann 20 Gew.-% oder mehr des zugesetzten Feststoffs mit zwei Korngrößenbereichen betragen, wobei hierunter sowohl kohlenstoffhaltige, oberflächenreiche, suspendierte Feststoffe als auch die vorgenannten Rotmassen, Eisenoxide, Elektrofilterstäube und Zyklonstäube verstanden sein sollen. 15

Aufgrund der während der Betriebsphase auftretenden Anreicherung des Grobkornanteils des zugesetzten Feststoffs mit zwei Korngrößenbereichen kann hier ein Anteil von kleiner oder gleich 20 Gew.-% Grobkornanteil der laufend zuzusetzenden Menge besagten Feststoffes ausreichend sein.

Bei der hydrierenden Konversion von Mischungen von Schwer- oder Rückstandsölen, Alt- oder 20 Abfallölen in Mischung mit den genannten weiteren Einsatzstoffen sowie in Gegenwart von Braun- oder Steinkohlen im Sinne der sogenannten Coprocessing-Fahrweise sind Gewichtsverhältnisse von Öl zu Kohle von 5 : 1 bis 1 : 1,5 vorteilhaft, wobei ein dem zuzusetzenden Anteil der Grobkornfraktion des Feststoffs mit zwei Korngrößenbereichen entsprechender Teil der Kohle in Korngrößen von 100 µm oder größer eingesetzt werden kann.

Die Zugabe von Neutralisationsmitteln, die aufgrund der evtl. vorhandenen Halogenbestandteile der eingesetzten Abfallöle oder Abfallstoffe zur Neutralisation der gebildeten Halogenwasserstoffe erforderlich ist, erfolgt bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 5,0 Gew.-% von Verbindungen, die mit Halogenwasserstoff durch Neutralisation Salze bilden oder in wäßriger Lösung Hydroxidionen abspalten. 25

Die für diesen Zweck zuzugebenden Verbindungen werden vorzugsweise zusammen mit Wasser an geeigneter Stelle in den Abstrom des Sumpfphasenreaktors eingespritzt und können als wäßrige Lösung der entsprechenden Halogenide, beispielsweise durch Phasentrennung, in den sogenannten Kaltabscheidern aus dem Verfahren ausgeschleust werden. 30

Es ist bevorzugt, als Verbindung, die mit Halogenwasserstoff durch Neutralisation Salze bildet oder in wäßriger Lösung Hydroxidionen abspaltet, 0,01 bis 5,0 Gew.-% Natriumsulfid in Form der wäßrigen Lösung, 35 in Suspension mit Ölen oder dgl. zuzugeben.

Im Falle der Zugabe von Klärschlamm als einer bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens wird zweckmäßig bis auf Wassergehalte von kleiner 10,0 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 2,0 Gew.-% getrocknet und falls notwendig, durch Mahl-, Sieb- und/oder Sichtungsprozesse von groben Fremdkörpern befreit und auf eine Körnung von kleiner 1,0 mm, vorzugsweise kleiner 0,5 mm gebracht. 40 Der so behandelte Klärschlamm wirkt als Feststoff mit zwei Korngrößenbereichen. Der zugesetzte Feststoff mit zwei Korngrößenbereichen, wird je nach angestrebter Konversionsrate und Koksbildungsneigung des Einsatzmaterials nach Art und Zusatzmenge ausgewählt.

Das vorliegende Verfahren zur hydrierenden Konversion von Schwer- und Rückstandsölen, in Mischung mit kommunalen oder auch industriellen Klärschlämmen in der Sumpf- bzw. kombinierten Sumpf- und 45 Gasphase wird zweckmäßig so durchgeführt, daß eine Hochdruckpumpe das Öl bzw. das Öl-/Feststoffgemisch einschließlich des Feststoffs mit zwei Korngrößenbereichen in den Hochdruckteil der Anlage fördert. Wasserstoffhaltiges Kreislaufgas und Frischwasserstoff werden aufgeheizt und beispielsweise dem Rückstandsöl im Hochdruckteil zugemischt. Das Reaktionsgemisch durchströmt zur Ausnutzung der Reaktionswärme der Reaktionsprodukte eine Regeneratorbatterie und einen Spitzenerhitzer und gelangt dann in die 50 Sumpfphasenreaktoren. Das Reaktorsystem besteht beispielsweise aus drei in Reihe geschalteten, senkrechtstehenden Leerrohrreaktoren, die mit Flußrichtung von unten nach oben beschickt werden. Hier erfolgt die Konversion bei Temperaturen zwischen vorzugsweise 400 bis 490 °C und einem Wasserstoffpartialdruck von 50 bis 350 bar. Durch Kaltgaseinspeisung ist eine quasi-isotherme Fahrweise der Reaktoren möglich.

55 In nachgeschalteten Heißabscheidern, die auf annähernd gleichem Temperaturniveau betrieben werden wie die Reaktoren, wird der nichtkonvertierte Anteil der eingesetzten Schwer- und Rückstandsöle sowie der Feststoffe von den unter Prozeßbedingungen gasförmigen Reaktionsprodukten getrennt. Das Sumpfprodukt der Heißabscheider wird in einer mehrstufigen Flash-Einheit entspannt. Im Falle des kombinierten Betriebes

von Sumpf- und Gasphase werden das Kopfprodukt der Heißabscheider, die Flash-Destillate sowie evtl. mitzuverarbeitende Rohöldestillatfraktionen vereinigt und den nachgeschalteten Gasphasereaktoren zugeführt. Unter vorzugsweise gleichem Gesamtdruck wie in der Sumpfphase erfolgt ein Hydrotreating oder auch mildes Hydrocracken an einem katalytischen Festbett beispielsweise unter sogenannten trickle flow-Bedingungen. Nach intensiver Kühlung und Kondensation werden Gas und Flüssigkeit in einem Hochdruck-Kaltabscheider getrennt. Nach Phasentrennung kann an dieser Stelle das Abwasser aus dem Verfahren ausgeschleust werden. Das Flüssigprodukt wird entspannt und in raffinierüblichen Prozessen weiterverarbeitet.

Die gasförmigen Reaktionsprodukte (C₁ - bis C₄-Gase, H₂S, NH₃, Halogenwasserstoffe) reichern sich in dem Prozeßgas an, wobei die wasserlöslichen Bestandteile mit dem Abwasser und die C₁- bis C₄-Gase entsprechend ihrer Löslichkeit zweckmäßig in einer Ölwäsche ausgeschleust werden. Der in dem Prozeßgas verbleibende Wasserstoff mit geringen Mengen an Inertgasen und sonstigen gasförmigen Bestandteilen wird als Kreislaufgas zurückgeführt.

15 Beispiel 1

In einer kontinuierlich betriebenen Hydrieranlage mit drei hintereinandergeschalteten vertikalen Sumpfphasereaktoren ohne Einbauten wurde der Vakuumrückstand eines venezolanischen Schweröls unter Zusatz von 2,0 Gew.-% Braunkohlenkoks, entsprechend 1,8 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge flüssiger und fester Einsatzprodukte mit einer Kornobergrenze bei 40 µm und Zumischung von 10 Gew.-% Klärschlamm, entsprechend 8,9 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge flüssiger und fester Einsatzprodukte (getrocknet auf kleiner 2,0 % Gew.-Restfeuchte, gemahlen und abgesiebt auf kleiner 150 µm) mit 1,5 m³H₂ pro kg Rückstand und einem Wasserstoffpartialdruck von 190 bar umgesetzt. Zur Erzielung einer Rückstandskonversionsrate (Umsatz) von 90 % wurde eine mittlere Temperatur über die hintereinandergeschalteten Sumpfphasenreaktoren von 465 °C eingestellt. Der spezifische Durchsatz betrug 0,54 kg/l. h (500 °C⁺).

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

30	Betriebsbedingungen	
	Temperatur LPH	465 °C
	spez. Durchsatz	0,54 t/m ³ h Öl mit Siedebereich 500 °C ⁺
35	Braunkohlenkoks	2,0 Gew.-% bezogen auf Öleinsatz, entsprechend
	Klärschlammeinsatz	10,0 Gew.-% bezogen auf Öleinsatz, 1,8 Gew.-% entsprechend 8,9 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge flüssiger und fester Einsatzprodukte
40	Ausbeute	
	Konversion 500 °C ⁺ Öl	90,2 %
	C ₁ -C ₄ Gase	7,6 % v. E.
45	Konversion Klärschlamm (organischer Anteil)	größer 70 %

Beispiel 2:

In einer kontinuierlich betriebenen Hydrieranlage mit einem Sumpfphasereaktor ohne Einbauten wird ein Vakuumrückstand aus Nahost-Rohöl zusammen mit 15 Gew.-% einer gebrauchten Industriereinigerlösung mit einem Chlorgehalt von 4 Gew.-% und 15 Gew.-% Klärschlamm (getrocknet auf kleiner 2 Gew.-% Restfeuchte) mit 1,5 m³ H₂ pro kg eingesetzter Maische bei 210 bar Wasserstoffpartialdruck umgesetzt. Der Klärschlamm wurde so aufgemahlen, daß 90 % des Materials im Kornspektrum kleiner 90 µm und 10 % zwischen 100 und 150 µm haben. Zur Einbindung des Chlors wurden 1 Gew.-% Na₂S bezogen auf Maische kontinuierlich zudosiert. Bei 465 °C im Sumpfphasereaktor wurde der Vakuumrückstand zu 91 Gew.-% in leichtersiedende Produkte umgewandelt. Diese Produkte enthalten weniger als 1 Gew.-% ppm Chlor, der organische Anteil des Klärschlammes ist zu mehr als 75 Gew.-% in flüssige Produkte umgesetzt.

Eine Kohlenwasserstoffgasbildung ($C_1 - C_4$) von 8,1 Gew.-% bezogen auf eingesetzte Maische wurde dabei beobachtet.

Beispiel 3:

5

In einer kontinuierlich betriebenen Hydrieranlage mit einer kombinierten Sumpf-/Gasphasenhydrierung wird ein venezolanischer Vakuumrückstand zusammen mit 30 Gew.-% (bezogen auf Vakuumrückstand), entsprechend 22,7 Gew.-% bezogen auf insgesamt eingesetzte Maische einer gebrauchten Metallentfettungslösung umgesetzt. Die aromatische und phenolhaltige Entfettungslösung weist einen Chlorgehalt von 1,02 Gew.-% auf und Gehalte an Sauerstoff von 3,7 Gew.-%, an Stickstoff von 0,92 Gew.-% und Schwefel von 0,98 Gew.-%, der Anteil kleiner 200 °C siedend beträgt 44 Gew.-%, der Anteil der Fraktion 200 bis 350 °C 22 Gew.-%. Die Umsetzung in der Sumpfphasenhydrierung erfolgt unter Zusatz von 2 Gew.-% eines Braunkohlenkokses mit Korngrößen von 1,5 Gew.-% kleiner als 90 µm und 0,5 Gew.-% von 100 bis 400 µm bei einem spezifischen Durchsatz von 0,5 kg/l.h (bezogen auf Vakuumrückstand), einem H_2 /Öl-Verhältnis von 2000 Nm³/t und einem Wasserstoffpartialdruck von 200 bar. Bei 465 °C wurde der eingesetzte Vakuumrückstand zu 90 Gew.-% in leichtersiedende Produkte (weniger als 500 °C) umgewandelt. Das Primärprodukt der Sumpfphasenhydrierung weist einen Chlorgehalt von weniger als 1 Gew.-% ppm auf. Durch Zusatz der doppelt stöchiometrischen Menge von Natriumsulfid wird das in der Metallentfettungslösung enthaltene Chlor als Natriumchlorid mit einem Heißabscheiderfeststoff ausgetragen. Das Primärprodukt der Sumpfphasenhydrierung wird in der direkt angekoppelten Gasphasenhydrierung bei 380 °C und einer Katalysatorbelastung von 2,0 kg/kg.h einer katalytischen Festbettraffination an einem handelsüblichen Raffinationskontakt unterworfen. Das erzeugte Gesamtprodukt nach der Gasphasenhydrierung ist phenolfrei und frei von Chlor, der Gehalt an Schwefel und Stickstoff ist kleiner 0,1 Gew.-%.

25

Beispiel 4:

In einer kontinuierlich betriebenen Hydrieranlage mit einem Sumpfphasereaktor ohne Einbauten wird ein venezolanischer Vakuumrückstand zusammen mit 10 Gew.-% eines Destillationsrückstandes aus dem Lösungsmittelrecycling (bei 100 °C im Vakuum getrocknet, gemahlen und abgeseibt auf kleiner 150 µm, wovon 75 Gew.-% eine Teilchengröße kleiner 90 und 25 Gew.-% eine Teilchengröße von 100 bis 150 µm aufweisen) bei einem spezifischen Durchsatz von 0,5 kg Maische/l.h, einem H_2 /Öl-Verhältnis von 3000 Nm³/t und einem Wasserstoffpartialdruck von 200 bar umgesetzt. Bei 456 °C wird der eingesetzte Vakuumrückstand zu 94 Gew.-% in leichtersiedende Produkte umgesetzt. Der organische Anteil des Destillationsrückstandes (Aschegehalt: 17 Gew.-%, Kohlenstoffgehalt: 54 Gew.-%, Wasserstoffgehalt: 6,5 Gew.-%, Schwefelgehalt: 0,2 Gew.-%, Rest: Stickstoff und Sauerstoff) wird zu über 80 Gew.-% in Flüssigprodukte und Gase umgesetzt.

Patentansprüche

- 40 **1.** Verfahren zur hydrierenden Konversion von
- Schwer- und Rückstandsölen,
 - Alt- und Abfallölen sowie
 - ggf. deren Mischungen mit gemahlene Braun- und Steinkohlen
- in der Sumpf- bzw. kombinierten Sumpf- und Gasphase mit wasserstoffhaltigen Gasen bei
- 45 - einem Wasserstoffpartialdruck von 50 bis 350 bar, vorzugsweise 150 bis 200 bar,
 - einer Temperatur von 250 bis 500 °C, vorzugsweise 400 bis 490 °C,
 - einem Gas-Öl-Verhältnis von 100 bis 10 000 Nm³/t, vorzugsweise 1 000 bis 5 000 Nm³/t flüssiger und fester Einsatzprodukte
- dadurch gekennzeichnet, daß
- 50 wenigstens ein Feststoff
- in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Gesamtmenge flüssiger und fester Einsatzprodukte - und mit den Korngrößenbereichen
 - 90 µm oder weniger und
 - 100 µm bis 1 000 µm, vorzugsweise 100 bis 500 µm,
- 55 die jeweils entweder innerhalb einer kontinuierlichen Korngrößenverteilung oder bevorzugt als zwei scharf getrennte Fraktionen vorliegen,
- zugesetzt wird und
- Mischungen von

a) Schwer- oder Rückstandsölen

b)

- Alt- und Abfallölen, nämlich
 - PCB-haltige bzw. halogenhaltige Altöle, die auch feststoffhaltig sein können
 - Transformatoren-Öle
 - Hydraulik-Öle
 - Deponie-Sickeröle
 - Bilgenöle
 - Klärschlämmen aus
 - Vorklärbecken
 - biologischer Klärung
 - Faultürmen
 - Lackschlämmen
 - halogenhaltigen Lösungsmitteln
 - organischen Rückständen aus
 - chemisch-Reiniger-Betrieben
 - der Teileentfettung
 - Reinigungsbädern
 - der Tankreinigung
 - der Destillation halogenhaltiger Lösungsmittel oder aus Recycling-Prozessen
 oder
 - Kunststoffen, Altkunststoffen, Kunststoff-Produktionsabfällen
 bei einem Durchsatz von 0,1 bis 2 t/m³h - bezogen auf Schwer- oder Rückstandsöl - und im Gewichtsverhältnis von 100 : 1 bis 1 : 1,5 eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daR Kohle und die übrigen Einsatzstoffe im Gewichtsverhältnis von 1 : 20 bis 1,5 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis 4 : 5 eingesetzt werden.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daR ein dem zuzusetzenden Anteil der Grobkornfraktion des Feststoffs mit zwei Korngrößenbereichen entsprechender Teil der Kohle in Korngrößen von 100 µm oder größer eingesetzt wird.
 4. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der Sumpfpfahsenhydrierung 0,5 bis 5,0 Gew.-% eines kohlenstoffhaltigen, oberflächenreichen suspendierten Feststoffes mit zwei Korngrößenbereichen verwendet werden.
 5. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Feststoff mit zwei Korngrößenbereichen Braunkohlenkokse aus Schacht- und Herdöfen, Ruße aus der Vergasung von Schweröl, Steinkohle, Hydrierrückständen oder Braunkohle und die daraus erzeugten Aktivkokse, Petrolkokse, Stäube aus der Winklervergasung von Kohle Verwendung finden.
 6. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten kohlenstoffhaltigen Feststoffe mit zwei Korngrößenbereichen Metallsalzlösungen der 1. bis 8. Nebengruppe sowie der 4. Hauptgruppe des periodischen Systems der Elemente, vorzugsweise Eisen, Kobalt, Nickel, Vanadium, Molybdän imprägniert sind.
 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Feststoff mit zwei Korngrößenbereichen 0,5 bis 5,0 Gew.-% Rotmasse, Eisenoxide, Elektrofilterstäube und Zyklonstäube aus der Metall-Erzaufarbeitung eingesetzt werden.
 8. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Grobkornfraktion 20 Gew.-% oder mehr des zugesetzten Feststoffes mit zwei Korngrößenbereichen beträgt.
 9. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß 0,01 bis 5,0 Gew.-% einer Verbindung, die mit Halogenwasserstoff durch Neutralisation Salze bildet oder in wäßriger Lösung Hydroxidionen abspaltet, mit den Einsatzprodukten zugegeben werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung, die mit Halogenwasserstoff durch Neutralisation Salze bildet oder in wäßriger Lösung Hydroxidionen abspaltet, zusammen mit Wasser in den Abstrom des Sumpffhasenreaktors eingespritzt wird.
- 5 11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß 0,01 bis 5,0 Gew.-% Na₂S zugegeben werden.
- 10 12. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Hydrierung von Mischungen aus Schwer- oder Rückstandsölen, Alt- oder Abfallölen mit Klärschläm-
men, wobei das Gewichtsverhältnis Öl zu Klärschlamm von 10 : 1 bis 1 : 1,5 beträgt, ein Klärschlamm eingesetzt wird, der einen entsprechenden Anteil an Grobkornfraktion von 100 µm oder größer enthält.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der eingesetzte Klärschlamm bis auf Wassergehalte von kleiner 10,0, vorzugsweise kleiner 2,0 Gew.-%, getrocknet und ggf. durch Mahl-, Sieb- und/oder Sichtungsprozesse von groben Fremdkörpern befreit und auf eine Körnung von kleiner 1,0, vorzugsweise kleiner 0,5 mm gebracht wird.

Claims

- 20 1. Process for the hydroconversion of
- heavy and residual oils,
 - used and waste oils, and
 - optionally their mixtures with ground brown or hard coals
- in the liquid phase or combined liquid and gas phase with water-containing gases at
- 25 - a hydrogen partial pressure of 50 to 350 bar, preferably 150 to 200 bar,
- a temperature of 250 to 500 °C, preferably 400 to 490 °C,
 - a gas/oil ratio of 100 to 10 000 Nm³/t, preferably 1000 to 5000 Nm³/t, of liquid and solid charge stocks,
- characterized in that
- 30 at least one solid is added
- in amounts of 0.1 to 15% by weight, based on the total amount of liquid and solid charge stocks, and with the particle size ranges
 - 90 µm or less and
 - 100 µm to 1000 µm, preferably 100 to 500 µm
- 35 which are each present either within a continuous particle size distribution or preferably as two sharply separated fractions, and mixtures of
- 40 a) heavy or residual oils,
- b)
- used and waste oils, namely,
 - PCB-containing or halogen-containing used oils which may also contain solids,
 - transformer oils,
 - hydraulic fluids,
 - 45 - landfill seepage oils,
 - bilge oils
 - sewage sludges from
 - preliminary clarification tanks,
 - biological clarification,
 - 50 - digesting towers,
 - paint sludges,
 - halogen-containing solvents,
 - organic residues from
 - chemical-cleaner establishments,
 - 55 - parts degreasing,
 - cleaning baths,
 - tank cleaning,

EP 0 287 796 B1

- the distillation of halogen-containing solvents or from recycling processes,
or
 - plastics materials, used plastics materials, plastics production wastesare used at a throughput of 0.1 to 2 t/m³ h, based on heavy or residual oil, and in a ratio by weight of 100:1 to 1:1.5.
2. Process according to Claim 1, characterized in that coal and the other feedstocks are used in a proportion by weight of 1:20 to 1.5:1, preferably 1:5 to 4:5.
 3. Process according to Claim 1 or 2, characterized in that a portion of the coal equivalent to the proportion to be used of the coarse particle fraction of the solid with two particle size ranges is used in particle sizes of 100 μm or greater.
 4. Process according to at least one of the preceding claims, characterized in that 0.5 to 5.0% by weight of a carbon-containing, large-surface suspended solid with two particle size ranges is used in the liquid-phase hydrogenation.
 5. Process according to at least one of the preceding claims, characterized in that brown-coal cokes from shaft and hearth-type furnaces, soots from the gasification of heavy oil, hard coal, hydrogenation residues or brown coal and the active cokes produced therefrom, petroleum cokes and dusts from the Winkler gasification of coal are used as solid with two particle size ranges.
 6. Process according to at least one of the preceding claims, characterized in that the carbon-containing solids with two particle size ranges used are impregnated with metal-salt solutions of subgroup 1 to 8 and of main group 4 of the periodic system of elements, preferably iron, cobalt, nickel, vanadium, molybdenum.
 7. Process according to at least one of Claims 1 to 3, characterized in that 0.5 to 5.0% by weight of red mud, iron oxide, electrostatic filter dusts and cyclone dusts from metal-ore processing are used as solid with two particle size ranges.
 8. Process according to at least one of the preceding claims, characterized in that the proportion of the coarse particle fraction is 20% by weight or more of the solid with two particle size ranges added.
 9. Process according to at least one of the preceding claims, characterized in that 0.01 to 5.0% by weight of a compound which forms salts with hydrogen halide by neutralization or cleaves hydroxide ions in aqueous solution is added with the charge stocks.
 10. Process according to Claim 9, characterized in that the compound which forms salts with hydrogen halide by neutralization or detaches hydroxide ions in aqueous solution is injected together with water into the outflow of the liquid-phase reactor.
 11. Process according to Claim 9 or 10, characterized in that 0.01 to 5.0% by weight of Na₂S is added.
 12. Process according to at least one of the preceding claims, characterized in that, in the hydrogenation of mixtures of heavy and residual oils, or used or waste oils together with sewage sludge, the ratio by weight of oil to sewage sludge being 10:1 to 1:1.5, a sewage sludge is used which contains an appropriate proportion of coarse particle fraction of 100 μm or greater.
 13. Process according to Claim 12, characterized in that the sewage sludge used is dried to water contents of less than 10.0, preferably less than 2.0% by weight and, if necessary, freed of coarse foreign bodies by grinding, screening and/or classifying processes and converted to a particle size of less than 1.0, preferably less than 0.5 mm.

55 Revendications

1. Procédé de conversion hydrogénante de :
 - huiles lourdes et huiles résiduelles,

EP 0 287 796 B1

- huiles usées et huiles de rebut,
ainsi que le cas échéant des mélanges avec du lignite et de la houille concassés,
en phase liquide ou en phase combinée liquide/gaz avec des gaz contenant de l'hydrogène à,
- une pression partielle d'hydrogène de 50 à 350 bars, de préférence de 150 à 200 bars,
5 - une température de 250 à 500 °C, de préférence 400 à 490 °C,
- un rapport gaz/huile de 100 à 10000 Nm³/t de préférence 1000 à 5000 Nm³/t de produits
d'utilisation liquides et solides,
caractérisé en ce que l'on met en oeuvre :
au moins une matière solide en quantités de 0,1 à 15 % en poids, rapporté à la quantité totale de
10 produits d'utilisation liquides et solides, et ayant les plages de tailles de grains :
 - 90 µm ou moins,
 - et 100 µm à 1000 µm, de préférence 100 à 500 µm,qui se présentent respectivement soit à l'intérieur d'une distribution continue de tailles de grains
soit, de préférence en tant que deux fractions nettement séparées,
15 et des mélanges de :
 - a) huiles lourdes ou huiles résiduelles,
 - b) huiles usées et huiles de rebut principalement,
 - des huiles usées contenant du PCB ou contenant des halogènes qui peuvent aussi contenir
des matières solides,
 - 20 - des huiles de transformateur,
 - des huiles hydrauliques,
 - des huiles d'infiltration des dépotoirs,
 - des huiles de fond de cale
 - des boues d'épuration provenant :
25 - de pré-bassins d'épuration,
 - d'épuration biologique,
 - des tours de pourrissement,
 - des boues de laques,
 - de solvants contenant des halogènes,
 - 30 - de résidus organiques provenant d'entreprises de nettoyage chimique, dégraissage de pièces,
 - bains de nettoyage,
 - nettoyage des réservoirs,
 - distillation de solvants halogénés,ou à partir de processus de recyclage ou des matières plastiques, des matières plastiques
usagées, des déchets de production de matière plastique,
35 à un débit de 0,1 à 2 t/m³/h, rapporté à l'huile lourde ou à l'huile résiduelle, et à un rapport
pondéral de 100 : 1 à 1 : 1,5.
- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le charbon et les substances d'utilisation
40 habituelles sont mis en oeuvre dans un rapport pondéral de 1 : 20 à 1,5, de préférence 1 : 5 à 4 : 5.
- 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'une quantité qui doit être ajoutée, de la
fraction de grains grossiers de la matière solide, ayant deux plages de tailles de grains est mise en
oeuvre avec la partie correspondante du charbon en tailles de grains de 100 µm ou plus grand.
- 45 4. Procédé selon au moins une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise dans
l'hydrogénation en phase liquide, de 0,5 à 5,0 % en poids d'une matière solide mise en suspension
contenant du carbone, riche en surfaces ayant deux plages de tailles de grains.
- 50 5. Procédé selon au moins une des revendications précédentes, caractérisé en ce que comme matière
solide, ayant deux plages de tailles de grains, du coke de lignite, provenant des fourneaux de mine et
de fourneaux de cuisinière, du noir de fumée provenant de la gazéification d'huiles lourdes, de la
houille, des résidus d'hydrogénation ou du lignite et les cokes actifs, les cokes de pétrole obtenus à
partir de cela, les poussières provenant de la gazéification de Winkler du charbon, trouvent une
55 utilisation.
- 6. Procédé selon au moins une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les matières
solides contenant du carbone, mises en jeu avec deux plages de tailles de grains sont imprégnées de

EP 0 287 796 B1

solutions de sels métalliques du 1er au 8ème sous groupe ainsi que du 4ème groupe principal du système périodique des éléments, de préférence le fer, le cobalt, le nickel, le vanadium et le molybdène.

- 5 **7.** Procédé selon au moins une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que comme matière solide, ayant deux plages de tailles de grains, on met en oeuvre de 0,5 à 5,0 % en poids de masse rouge, d'oxyde de fer, de poussières d'électrofiltration, et de poussières de cyclone provenant du traitement des minerais de métal.
- 10 **8.** Procédé selon au moins une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de la proportion de grains grossiers s'élève à 20 % en poids ou plus de la matière solide ajoutée, ayant deux plages de tailles de grains.
- 15 **9.** Procédé selon au moins une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on ajoute 0,01 à 5,0 % en poids d'un composé qui forme des sels par neutralisation avec un acide halohydrique, ou détache en solution aqueuse des ions hydroxydes, conjointement avec des produits d'utilisation.
- 20 **10.** Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composé qui forme des sels par neutralisation avec un acide halohydrique, ou détache en solution aqueuse des ions hydroxydes est injecté conjointement avec l'eau dans le courant d'efflux du réacteur en phase liquide.
- 25 **11.** Procédé selon la revendication 9 ou la revendication 10, caractérisé en ce que l'on ajoute de 0,01 à 5,0 % en poids de SNa_2 .
- 30 **12.** Procédé selon au moins une des revendications précédentes, caractérisé en ce que lors de l'hydrogénation de mélanges à base d'huiles lourdes et d'huiles résiduelles, d'huiles usées et d'huiles de rebut avec des boues d'épuration, pour lesquels le rapport pondéral huile pour boue d'épuration s'élève de 10 : 1 à 1 : 1,5, on met en oeuvre une boue d'épuration qui contient une proportion correspondante en fraction de grains grossiers de 100 μ m ou plus grand.
- 35 **13.** Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la boue d'épuration mise en jeu est séchée jusqu'à une teneur en eau de moins de 10,0, de préférence moindre que 2,0 % en poids, et que l'on débarrasse par des processus de broyage, de tamisage et/ou de criblage des solides étrangers grossiers et que l'on amène à une granulation de moins de 1,0, de préférence de moins de 0,5 mm.

40

45

50

55