

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 516 187 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92112758.5**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C10G 47/26, C10G 1/08**

(22) Anmeldetag: **08.10.87**

Diese Anmeldung ist am 25 - 07 - 1992 als  
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 60  
erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(30) Priorität: **08.10.86 DE 3634275**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.12.92 Patentblatt 92/49**

(60) Veröffentlichungsnummer der früheren  
Anmeldung nach Art. 76 EPÜ: **0 263 522**

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

(71) Anmelder: **VEBA OEL Technologie GmbH**  
**Alexander-von-Humboldt-Strasse**  
**W-4650 Gelsenkirchen 2(DE)**  
Anmelder: **INTEVEP S.A.**  
**Edif. Sede Central Apartado 149 Santa Rosa**  
**Los Teques - 1201 A 1201 Estado**  
**Miranda(VE)**

(72) Erfinder: **Kretschmar, Klaus**  
**Klosterstrasse 94**  
**W-4270 Dorsten(DE)**

Erfinder: **Merz, Ludwig, Dr.**  
**Klausener Strasse 18**  
**W-4350 Recklinghausen(DE)**

Erfinder: **Niemann, Klaus, Dr.**  
**Walsumermarkstrasse 92**  
**W-4200 Oberhausen(DE)**

Erfinder: **Guitian, José, Quinta Yole**  
**Avenido Principal Los Castores**  
**San Antonio de los Altos, Estado**  
**Miranda(VE)**

Erfinder: **Krasuk, Julio, Edif. La Villa**  
**Pisa 6, Apto. 6-C, Rula 2 Los Nuevos Teques**  
**Los Teques, Edo. Miranda(VE)**

Erfinder: **Maruffo, Franzo, Dr., Quinta Mimie**  
**Av. Circunvalacion del Sol, Final Calle Venus**  
**Santa Paula-Caracas(VE)**

Erfinder: **Kurzeja, Klaus**  
**Marq-en-Baroeul-Strasse 73**  
**W-4390 Gladbeck(DE)**

(74) Vertreter: **Lindner, Wolfgang, Dr.**  
**Alexander-von-Humboldt-Strasse Postfach**  
**20 10 45**  
**W-4650 Gelsenkirchen(DE)**

(54) **Verfahren zur hydrierenden Konversion von Schwer- und Rückstandsölen.**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur hydrierenden Konversion von Schwer- und Rückstandsölen, Alt- und Abfallölen, Teersanden u. dgl. durch Kontaktieren mit Wasserstoff bei einem Wasserstoffpartialdruck zwischen 50 und 300 bar, einer Temperatur zwischen 250 und 500 °C, einem Durchsatz von 0,1 bis 5 t/m<sup>3</sup> und Stunde und einem Gas-/Flüssigkeitsverhältnis zwischen 100 und 10000 Nm<sup>3</sup>/t.

Technische Aufgabe und Zielsetzung der Erfindung ist die Zurverfügungstellung eines Verfahren zur Aufarbeitung von Schwer- und Rückstandsölen, bei welchem übermäßige Schaumbildung vermieden wird und der Reaktionsraum der Hydrierreaktoren besser genutzt wird.

Die Lösung der technischen Aufgabe liegt darin, daß bei der hydrierenden Behandlung der Einsatzprodukte der Katalysator bzw. Additivzusatz eine Korngrößenverteilung zwischen 0,1 und 2000 µm, vorzugsweise 0,1 und 1000 µm aufweist und der Anteil der Katalysator- bzw. Additivteilchen mit einer Korngröße von 100 µm oder mehr zwischen 10 und 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 oder 30 Gew.-% der zu dem Reaktorsystem zugegebenen Gesamtmenge an Katalysator bzw. Additiv ausmacht.

EP 0 516 187 A2

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur hydrierenden Konversion von Schwer- und Rückstandsölen, Alt- und Abfallölen, Teersanden u. dgl. mit Gehalten an Schwermetallen (V + Ni) von 200 ppm oder mehr, Asphaltene von 2 Gew.-% oder mehr, Conradson-Kohle von 5 Gew.-% oder mehr und einer Dichte von weniger als 20 °API, welche mit einem Katalysator bzw. Additiv oder einer Mischung derselben aus der Gruppe Rotschlamm, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eisenerze, Steinkohlen, Braunkohlen, Steinkohlenkoksen, Braunkohlenkoksen, vorzugsweise mit Schwermetallsalzen imprägniert, Aktivkohle, Ruße der Vergasung fester oder flüssiger Brennstoffe, Kokse aus Hydrier- oder Destillationsrückständen kontaktiert werden mit Wasserstoff bei einem Wasserstoffpartialdruck zwischen 50 und 300 bar, einer Temperatur zwischen 300 und 500 °C, einem Durchsatz zwischen 0,1 bis 5 t/m<sup>3</sup>h, einem Gas/Flüssigkeitsverhältnis zwischen 100 und 10 000 Nm<sup>3</sup>/t, Gasgeschwindigkeiten von 3 cm/s oder höher und einer Katalysator- bzw. Additivkonzentration von 0,1 bis 10 Gew.-% in einem von unten nach oben durchströmten Sumpffasereaktorsystem.

Hierbei sind die Einsatzstoffe, durch einen hohen Metall-, Schwefel- und Asphaltgehalt sowie eine hohe Koksbildungsneigung charakterisiert. Die Erfindung betrifft speziell ein katalytisches Verfahren zur Konversion von kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffen wie Orinoco Belt Crudes, Maracaibo Lake Crudes, Teersande von Athabasca und Kanada-Rohöle wie Cold Lake in der Sumpffase in Gegenwart von Wasserstoff. Die Einsatzstoffe haben einen Schwefelgehalt zwischen 2 und 6 %, einen Metallgehalt (Vanadium und Nickel) von 200 bis 1400 ppm und mehr, eine Dichte von weniger als 20 °API, einen Verkokungsrückstand von mehr als 2 % und einen Rückstandanteil von mehr als 40 Gew.-% (500 °C<sup>+</sup>).

Je nach angestrebter Konversionsrate, Hydrocrackbedingungen (Druck, Temperatur, Gas/Öl-Verhältnis etc.) und Verkokungsneigung wird ein Katalysator oder

Additiv wie Aktivkoks aus Steinkohle oder Braunkohle, Ruß, Rotschlamm, Eisen-III-Oxid, Hochofengasstaub, Asche aus Vergasungsverfahren von zuvor erwähnten Rohölen, natürliche, anorganische eisenhaltige Mineralien wie Laterite und limonite, in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-% bezogen auf den flüssigen bzw. flüssigen und festen Einsatz dem Hydrierprozeß zugesetzt.

#### Zugrundeliegender Stand der Technik

Nach dem Stand der Technik (vgl. EP 0 073 527) erfolgt die katalytische Behandlung von Schwer- und Rückstandsölen in Gegenwart von Braunkohlenkoksen, der mit katalytisch aktiven Metallen vermischt ist, vorzugsweise mit deren Sulfaten, Oxiden oder Sulfiden oder mit Staub aus der Braunkohlenvergasung in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die schweren Rückstandsöle. Diese Katalysatoren oder Additive werden in feinsten Verteilung mit einer Korngröße von kleiner 90 µm eingesetzt.

Das amerikanische Patent US 3,622,498 beschreibt ebenfalls einen Prozeß, in dem asphalthaltige Kohlenwasserstoffeinsätze in Gegenwart von Wasserstoff bei 68 bar und 427 °C mit einer Aufschlämmung kleiner Katalysatorteilchen, die wenigstens ein Metall der Elementengruppe Va, VIa oder VIIa des Periodensystems enthalten, konvertiert werden.

In dem amerikanischen Patent US 4,396,495 wird ein Prozeß für die Konversion von kohlenwasserstoffhaltigen Dunkelölen in Suspensionsreaktoren unter Einsatz feinverteilter Metallkatalysatoren, wie Vanadiumsulfid, mit einer Partikelgröße von 0,1 bis 2000 µm, vorzugsweise von 0,1 bis 100 µm beschrieben.

Außerdem wird ein Antischäumungsmittel auf Silikonbasis zugegeben, um die Schaumbildung in der Hydrocrackingzone, wo die Reaktion bei 510 °C, 204 bar und einer Katalysatorkonzentration von 0,1 bis 10 Gew.-% stattfindet, zu reduzieren. Diese Methode ist bei Temperaturen von über 430 °C nicht anwendbar, da sich die Silikone zersetzen und ihre Aktivität verlieren. Das Silizium verbleibt in der niedrig siedenden Fraktion und führt zu Schwierigkeiten im up-stream-Prozeß.

Das kanadische Patent CA 1,117,887 beschreibt einen Hydrocrackingprozeß für die Überführung von Schweröl in leichtere Kohlenwasserstoffe unter hohem Druck und hoher Temperatur. Das Schweröl wird mit einem feinteiligen Braunkohlenadditiv mit einer Korngröße von weniger als 149 µm, das mit wenigstens einem Metall der Elementengruppe IVa oder VIII des Periodensystems beladen ist, vermischt.

In der amerikanischen Patentschrift US 4,591,426 wird ebenfalls ein Hydrokonversionsprozeß von schweren Einsatzstoffen mit einem Metallgehalt von wenigstens 200 ppm bei Temperaturen oberhalb von 400 °C und einem Wasserstoffgesamtdruck von 1022 bar unter Einsatz eines natürlichen anorganischen Materials, wie Laterit oder Limonit, beschrieben.

Bei Reaktoren mit bewegten Katalysatorbetten werden 1 bis 15 Gew.-% Partikel mit Korngrößen zwischen 1270 und 12700 µm, bezogen auf den Einsatz, zugeführt, wobei diese 20 bis 80 Gew.-% des Inhaltes der Reaktionszone ausmachen.

Daraus wird ersichtlich, daß bei der Behandlung von Kohlenwasserstoffen bisher nicht erkannt wurde, daß unter katalytischen Sumpffasebedingungen bei Verwendung billiger Katalysatoren oder Additive, die zuvor beschrieben wurden, Schaum produziert wird, der bei Gasgeschwindigkeiten von mehr als 3 cm/s die

Flüssigkeitsmenge in der Reaktionszone vermindert. Diese hohen Gasgeschwindigkeiten werden in industriellen Reaktoren erreicht.

#### Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einem Verfahren der eingangs angegebenen Art übermäßige Schaumbildung zu vermeiden.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die verbesserte Ausnutzung der Reaktionszone bzw. der Hydrierreaktion.

Gemäß der Erfindung werden diese Aufgaben gelöst durch ein Verfahren zur hydrierenden Konversion von Schwer- und Rückstandsölen, Alt- und Abfallölen, Teersanden u. dgl. mit Gehalten an Schwermetallen (V + Ni) von 200 ppm oder mehr, Asphaltenen von 2 Gew.-% oder mehr, Conradson-Kohle von 5 Gew.-% oder mehr und einer Dichte von weniger als 20 °API, welche mit einem Katalysator bzw. Additiv oder einer Mischung derselben aus der Gruppe Rotschlamm,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Eisenerze, Steinkohlen, Braunkohlen, Steinkohlenkoks, Braunkohlenkoks, vorzugsweise mit Schwermetallsalzen imprägniert, Aktivkohle, Ruße der Vergasung fester oder flüssiger Brennstoffe, Kokse aus Hydrier- oder Destillationsrückständen kontaktiert werden mit Wasserstoff bei einem Wasserstoffpartialdruck zwischen 50 und 300 bar, einer Temperatur zwischen 300 und 500 °C, einem Durchsatz zwischen 0,1 bis 5 t/m<sup>3</sup>h, einem Gas/Flüssigkeitsverhältnis zwischen 100 und 10000 Nm<sup>3</sup>/t, Gasgeschwindigkeiten von 3 cm/s oder höher und einer Katalysator- bzw. Additivkonzentration von 0,1 bis 10 Gew.-% in einem von unten nach oben durchströmtem Sumpfpfasereaktorsystem, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator bzw. Additivzusatz eine Korngrößenverteilung zwischen 0,1 und 2000 µm, vorzugsweise 0,1 und 1000 µm aufweist und der Anteil der Katalysator- bzw. Additivteilchen mit einer Korngröße von 100 µm oder mehr zwischen 10 und 40 Gew.%, vorzugsweise 10 und 30 Gew.-% der zu dem Reaktorsystem zugegebenen Gesamtmenge an Katalysator bzw. Additiv ausmacht.

Gemäß der Erfindung wird hiermit erstmals offenbart, daß vom fluiddynamischen Gesichtspunkt aus die Flüssigkeitsmenge in der Hydrocrackingzone des Reaktors für eine gegebene Gasgeschwindigkeit beim Einsatz größerer Partikel zunächst zunimmt.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht eine verbesserte Ausnutzung der Reaktionszone durch Anwendung zweier Dosierströme des Katalysators oder Additivs mit zwei unterschiedlichen Korngrößenverteilungen.

Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung offenbart einen Konversionsprozeß für schwere Rohöle mit einer Dichte von weniger als 20 °API, mehr als 200 ppm Metallgehalt und mehr als 5 Gew.-% Conradson-Kohle in Anwesenheit von Wasserstoff und einem Katalysator oder Additiv in einem Sumpfpfasenreaktor, in dem sich eine aufwärtsgerichtete Dreiphasenströmung ausbildet.

Der Katalysator kann Metalle der Elementengruppe Va, VIa oder VIIIa des Periodensystems umfassen, mit oder ohne porösen Träger, auf dem auch in dem Rohöl enthaltene Metalle abgeschieden werden.

Es wurde gefunden, daß größere Partikel mit Korngrößen im Bereich von 100 µm und mehr bei Gasgeschwindigkeiten von 3 cm/s und mehr in der Lage sind, die Schaumbildung im Reaktor zu vermindern, wenn sie in einer Menge von nicht weniger als 0,5 Gew.-% des schweren Öleinsatzes dem Hydrocracker zugeführt werden. Es ist von Bedeutung, darauf hinzuweisen, daß bei Verminderung der Schaumbildung im Reaktor und die dadurch bewirkte Zunahme des Flüssigkeitsvolumens die gewünschte Konversion von über 500 °C siedenden Fraktionen in niedriger siedende Fraktionen bei gemäßigten Temperaturen erreicht werden kann.

Außerdem offenbart die vorliegende Erfindung, daß für sehr hohe Konversionsraten (90 % und mehr) von oberhalb 500 °C siedenden Fraktionen bei mäßig hohen Strömungsgeschwindigkeiten (0,5 t/m<sup>3</sup>h oder mehr) ein beträchtlicher Anteil von kleinen Partikeln (unter 50 µm) gebraucht wird, da dies bedeutende Vorteile für die Hydrierkapazität des Katalysatorsystems bringt.

Obwohl die thermodynamischen, fluiddynamischen und kinetischen Zusammenhänge bei der Sumpfpfasenhydrierung unter Zugabe von Additiven oder Katalysatoren in einem von unten nach oben durchströmten Rohrreaktor noch nicht vollständig geklärt sind, wird angenommen, daß der Grobkornanteil die Schaumbildung oder auch die Gasverweilzeit beschränkt und daß sich die Flüssigkeitsmenge auf Kosten des Gasanteils innerhalb des Reaktors, was sich durch den Differenzdruck über die Reaktorhöhe sowie die Konversionsrate und die Vorwärmtemperatur ausdrückt, steigert. Dieses Phänomen macht sich bei Gasgeschwindigkeiten im Reaktor von mehr als 3 cm/s, Temperaturen von mehr als 250 °C und Drucken zwischen 50 und 300 bar bemerkbar.

Ein Maß für die Hydrierkapazität des eingesetzten Katalysator-Additiv-Systems ist das Verhältnis  $x_A : x_R$  ( $x_A$  = Asphaltkonversionsrate nach DIN 51 525 und  $x_R$  = Rückstandskonversion [500 °C<sup>+</sup>]), welches unter

günstigsten Voraussetzungen, d. h. bei Vermeidung von Asphalt- und Koksablagerungen, einen Wert nahe 1 ergibt. Es konnte gezeigt werden, daß für eine hohe Rückstandskonversion ( $X_R \geq 87\%$ ) das Verhältnis  $x_A : x_R$  nahe bei 1 liegt, wenn nicht weniger als 1 Gew.-% einer Feinkornfraktion (kleiner als  $50\text{ }\mu\text{m}$ ) bezogen auf den Schweröleinsatz eingesetzt wird.

5 Diese Fakten haben zu dem vorliegenden Vorschlag des Einsatzes eines doppelten Dosiersystems für den Zusatz einer optimalen gewünschten Korngrößenverteilung zwecks verbesserter Ausnutzung des Sumpfphasenhydrierreaktors vom Blasensäulentyp geführt.

Durch zwei verschiedene und unabhängige Dosiersysteme, wobei mittels eines Dosiersystems die hochaktive Feinkornfraktion mit einer Korngröße von unter  $100\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise einer Korngröße von unter  
10  $50\text{ }\mu\text{m}$  und mittels eines zweiten Dosiersystems die Grobkornfraktion eines weniger aktiven Katalysators oder inerten Materials mit einer Korngröße von  $100$  bis  $2000\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise  $150$  bis  $1000\text{ }\mu\text{m}$  eingespeist wird, was der Anpassung des Systems an die fluiddynamischen Erfordernisse dient, wird die Flüssigkeitsmenge im Sumpfphasenreaktor maximiert.

Die entsprechende Katalysatormischung, die aus Additiven zweier unterschiedlicher Korngrößenverteilungen gebildet wird, kann auch zuvor in einer anderen separaten Apparatur hergestellt werden, um dann über ein einziges Dosiersystem mit dem Öleinsatz in Kontakt gebracht zu werden. Ein bemerkenswerter Aspekt der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß zwei separate Korngrößenverteilungen des Katalysators oder des Additivs eingesetzt werden, wobei beide Fraktionen aus dem gleichen oder aus verschiedenen Materialien bestehen können.

20 Die vorliegende Erfindung offenbart ein Verfahren zur Behandlung schwerer Öle unterschiedlicher Herkunft, wie Petroleum, Schieferöl, Teersand etc. Diese schweren Öle haben einen hohen Metall- und Asphaltgehalt sowie eine hohe Koksbildungsneigung. Hohe Metallkonzentrationen (Vanadium und Nickel) von über  $200\text{ ppm}$ , Asphaltgehalte über  $2\text{ Gew.-%}$ , Conradson-Kohlewerte über  $5\%$  und mehr als  $50\text{ Gew.-%}$  Rückstandsfraction ( $500\text{ }^\circ\text{C}^+$ ) sind typisch.

25 Die Erfindung befaßt sich mit einem Hydrokonversionsverfahren, in dem der Schweröleinsatz in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Katalysator oder Additiv, wie Aktivkoks, Braunkohlenruß, Rotschlamm, Eisen-III-Oxid, Hochofenstaub, Asche aus Vergasungsverfahren von Schweröl, natürliches anorganisches eisenhaltiges Mineral wie Limonit oder Laterit, der bzw. das in einer Menge von  $0,5$  bis  $15\text{ Gew.-%}$  im Verhältnis zum Flüssigkeitsanteil zugesetzt wird, kontaktiert wird.

30 Wenn diese Katalysatoren oder Additive zwecks Zumischung zu dem schweren Rohöl über zwei getrennte voneinander unabhängige Dosiersysteme zugegeben werden, wird ein Dosiersystem für die Zugabe der hochaktiven Feinkornfraktion vorgesehen, die eine Korngröße von weniger als  $100\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise weniger als  $50\text{ }\mu\text{m}$  aufweist. Über das zweite Dosiersystem wird die Grobkornfraktion eingetragen, die das fluiddynamische Verhalten des Flüssigphasenreaktionssystems beeinflusst und die Flüssigkeitsfüllung im Reaktor steigert, wobei diese Fraktion durch eine Korngröße zwischen  $100$  und  $2000\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise  $150$  und  $1000\text{ }\mu\text{m}$  gekennzeichnet ist.

Der Anteil der Grobkornfraktion beträgt zwischen  $5$  und  $80\text{ Gew.-%}$ , vorzugsweise zwischen  $10$  und  $30\text{ Gew.-%}$  der Katalysator- oder auch Additivgesamtmenge.

40 Eine besondere Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Grobkornfraktion einen Anteil von  $0,0$  bis  $70\text{ Gew.-%}$ , vorzugsweise weniger als  $50\text{ Gew.-%}$  feiner Teilchen einer Teilchengröße von höchstens  $100\text{ }\mu\text{m}$  enthält.

Desweiteren ist bevorzugt, daß der Anteil der Grobkornfraktion  $20\text{ Gew.-%}$  oder mehr bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Katalysators bzw. Additivs beträgt.

45 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform kennzeichnet sich dadurch, daß der Anteil der Grobkornfraktion  $20\text{ Gew.-%}$  und in der anschließenden Betriebsperiode mindestens  $5\text{ Gew.-%}$  der Katalysator- bzw. Additivmenge beträgt.

Desweiteren kann auch bevorzugt sein, daß die Grobkornfraktion nur beim Anfahren oder diskontinuierlich im Verlauf der Betriebsperiode zugegeben wird.

50 Besonders vorteilhaft ist ein Verfahren, bei dem die als Additiv eingesetzte Feinkornfraktion und die Grobkornfraktion nicht aus dem gleichen Material bestehen. In diesem Falle sind die folgenden Kombinationen bevorzugt:

| Feinkornfraktion                                       | Grobkornfraktion                                       |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Rotschlamm                                             | Steinkohle                                             |
| Ruß                                                    | gemahlene Braunkohle                                   |
| gemahlene Braunkohle                                   | gemahlene Braunkohle                                   |
| natürliche, Eisen enthaltende Materialien              | Steinkohle oder gemahlene Braunkohle                   |
| natürliche anorganische, Eisen enthaltende Materialien | natürliche anorganische, Eisen enthaltende Materialien |
| natürliche anorganische, Eisen enthaltende Materialien | Steinkohle oder Petrolkokse                            |
| natürliche anorganische, Eisen enthaltende Materialien | Ruße aus Vergasungsverfahren                           |

Ebenfalls hat es sich als günstig erwiesen, als Grobkornfraktion Kalzium- oder Magnesiumverbindung zur Verbesserung der weiteren Verwertung des Hydrierrückstandes einzusetzen.

#### Kurze Beschreibung der Abbildungen der Zeichnungen

Figur 1 stellt den erfindungsgemäßen Hydrokonversionsprozeß mit anschließender Destillation und Hydrosulfurierung in einem Fließschema dar.

Figur 2 zeigt eine doppellogarithmische Auftragung der kumulierten Gewichtsanteile über dem Logarithmus der Teilchengrößen der Proben A und B gemäß den Tabellen 1 und 2.

Figur 3 zeigt eine entsprechende Auftragung wie Figur 2 für zwei Proben, die einer Normalverteilung angehören, sowie für Mischungen dieser Proben.

Figur 4 zeigt den Effekt des Anteils der Grobkornfraktion auf den Differenzdruck über die Reaktorhöhe des ersten Reaktors.

Ferner enthält die Beschreibung der Erfindung die Tabellen 1 bis 8 mit den in der Beschreibung erläuterten Meßergebnissen.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Gemäß Figur 1 wird die Feinkornfraktion über Leitung 1 mit einer Korngröße von weniger als 100 µm, vorzugsweise mit weniger als 50 µm, aus dem Vorratsgefäß 2 diskontinuierlich über Ventil 3 in einen Wägebehälter 4 eingebracht, von dem über einen kontinuierlichen Schraubenförderer 5 die gewünschte Katalysator- oder Additivmenge über Leitung 6 dem Mischbehälter 13 zugeführt wird. Die Konzentration an feinen Katalysatorpartikeln wird im Mischbehälter auf 0,5 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise auf 0,5 bis 3 Gew.-% eingestellt. Über das zweite Dosiersystem wird die Grobkornfraktion des Einwegkatalysators oder Additivs, welche erfindungsgemäß Korngrößen von 100 bis 2000 µm, vorzugsweise 150 bis 1000 µm aufweist, zugeführt. Die Grobkornfraktion wird über Leitung 7 im Vorratsgefäß 8 bereitgestellt und diskontinuierlich über Ventil 9 dem Wägebehälter 10 zugeführt. Über einen kontinuierlichen Schraubenförderer 11 wird die gewünschte Menge an Grobkornfraktion in den Mischbehälter 13 eingeführt und mit dem über Leitung 16 zugeführten schweren Öl und der Feinkornfraktion vermischt, so daß eine Konzentration an groben Katalysatorteilchen bezogen auf das Schweröl von 0,5 bis 13 % bevorzugt 0,5 bis 6 % eingestellt wird. Die Erfindung ist nicht auf die dargestellte Ausführungsform mit den beschriebenen zwei Dosiersystemen beschränkt. Die unterschiedlichen Kornfraktionen des Katalysators können auch auf andere Weise zugeführt werden.

Das Schweröl und die beiden Kornfraktionen des Katalysators oder Additivs werden vom Mischbehälter 13 über Leitung 14 einer Hochdruckpumpe 15 und über Leitung 15' den Wärmetauschern 49 und 50 zugeführt, in denen dieser Stoffstrom unter Ausnutzung der Reaktionswärme der Reaktionsprodukte vorgeheizt wird. Der frische Wasserstoff wird über Leitung 61, das wasserstoffhaltige Kreislaufgas über Leitung 59 dem Kreislaufgasvorheizer 63 zugeleitet, wo das Gas auf 200 bis 500 °C aufgeheizt und zusammen mit dem vorgeheizten Einsatzstrom aus Leitung 50' dem Erhitzer 18 zugeführt wird.

Das Reaktorsystem besteht aus einem oder mindestens zwei in Reihe geschalteten Reaktoren. Bevorzugt werden drei hintereinandergeschaltete Reaktoren eingesetzt. Die Reaktoren 20, 24 und 27 sind senkrecht stehende Rohrreaktoren mit oder ohne Einbauten, die mit Flußrichtung von unten nach oben betrieben werden. Hier erfolgt die Konversion bei Temperaturen zwischen 400 und 490 °C, vorzugsweise 430 und 480 °C, einem Wasserstoffpartialdruck zwischen 50 und 300 bar und einer Kreislaufgasmenge von

100 Nm<sup>3</sup>/t bis 10000 Nm<sup>3</sup>/t. Durch Kaltgaseinspeisung über die Leitungen 21, 23 und 26 ist eine quasi isotherme Fahrweise der Reaktoren möglich.

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 Flascheinheit entspannt. Im Falle des kombinierten Betriebs von Sumpf- und Gasphase werden das Kopfprodukt der Heißabscheider, die Flashdestillate sowie eventuell mitzuverarbeitende Rohöldestillatfraktionen vereinigt und den nachgeschalteten Gasphasereaktoren zugeführt. Unter gleichem Gesamtdruck wie in der Sumpfhase erfolgt ein Hydrotreating oder auch mildes Hydrocracken an einem katalytischen Festbett unter trickle-flow-Bedingung.

Nach intensiver Kühlung und Kondensation werden Gas und Flüssigkeit in einem Hochdruck-Kaltabscheider getrennt. Das Flüssigprodukt wird entspannt und kann in raffineriesüblichen Prozessen weiterverarbeitet werden.

Aus dem Prozeßgas werden die gasförmigen Reaktionsprodukte (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Gase, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>) weitgehend abgetrennt, der verbleibende Wasserstoff wird als Kreislaufgas zurückgeführt.

Erfindungsgemäß werden zwei oder drei getrennte und unabhängige Dosiersysteme benötigt, um durch ein Dosiersystem die Feinkornfraktion mit einer Korngröße von weniger als 100 µm und durch ein anderes Dosiersystem die Grobkornfraktion mit einer Korngröße zwischen 100 und 2000 µm zuzugeben. Der Anteil der Grobkornfraktion an der Gesamtkatalysatormenge beträgt 5 bis 80 %, vorzugsweise 10 bis 30 %, die Gesamtkatalysator- oder Additivmenge beträgt zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, bezogen auf den schweren Rohöleinsatz.

Es wurde festgestellt, daß durch die Kontrolle der Feststoffmenge im Reaktor die Flüssigkeitsmenge im Reaktor optimiert werden kann, so daß die Konversion des schweren Rohöls im Reaktionssystem bei gleichzeitiger Verminderung der Vorheiztemperatur zunimmt, wodurch die Investitions- und Betriebskosten des Vorheizersystems verringert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren bringt besondere Vorteile für den Fall, daß die Gasgeschwindigkeit im Reaktor unter Reaktionsbedingungen größer als 3 cm/s bezogen auf den Reaktorquerschnitt beträgt, was für Gasgeschwindigkeiten in industriellen Reaktoren normalerweise zutreffend ist.

Es wurde festgestellt, daß bei Gasgeschwindigkeiten im Reaktor von mehr als 3 cm/s und ohne Einsatz einer Grobkornfraktion die Flüssigkeitsfüllung sehr niedrig bleibt, was an einem niedrigen Differenzdruck bei geringer Konversionsrate und einer hohen Vorheiztemperatur erkannt werden kann. Andererseits führt ein zu großer Anteil an Grobkornfraktion dazu, daß sich diese Partikel im Laufe der Zeit im Reaktor akkumulieren, so daß die Flüssigkeitsmenge im Reaktor und damit der on-stream-Faktor des Reaktionssystems wieder abnimmt.

In der Regel wird das gleiche Additiv- oder Katalysatormaterial als Feinkorn- und als Grobkornfraktion zugegeben. Es ist jedoch auch möglich und in manchen Fällen sogar vorteilhaft, Additive verschiedener Zusammensetzungen für die Fein- und Grobkornfraktion einzusetzen, z. B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Feinkornfraktion mit einer Partikelgröße mit einer oberen Grenze von 30 µm und für die Grobkornfraktion Aktivkoks aus Braunkohle mit einer unteren Korngröße von 100 µm.

Die beiden Katalysatorfraktionen müssen nicht notwendigerweise über zwei getrennte Dosiersysteme dem Katalysator-Öl-Mischbehälter 13 (Figur 1) zugeführt, sondern können auch vorher vermischt und als Katalysatormischung direkt zugegeben werden. Entscheidend ist lediglich die Verwendung zweier unterschiedlicher Korngrößenverteilungen des Katalysators oder Additivs von derselben oder unterschiedlichen chemischen Spezies. Gerade der Einsatz dieser beiden Katalysatorfraktionen führt zu dem in der Erfindung beschriebenen unerwarteten Ergebnis.

In den Tabellen 1 und 2 sind die kumulierten Gewichtsverteilungen der Proben A und B (Grobkorn- und Feinkornfraktion) dargestellt, die jeweils durch ein spezielles Mahlverfahren hergestellt werden.

Diese kumulierten Gewichtsverteilungen der Proben A und B aus Tabelle 1 und 2 wurden in Figur 2 doppellogarithmisch dargestellt. Diese Auftragung zeigt, daß die Proben A und B im Bereich von 1 bis 99 % des kumulierten Gewichtsanteils sehr gut durch Geraden angenähert werden. Dies ist deckungsgleich mit dem, was für Proben bekannt ist, die durch ein einmaliges oder ein wiederholtes Mahlverfahren gewonnen werden, bei dem eine Zielausbeute bei vorherbestimmter Siebgröße gegeben ist (vgl. Robert Perry, Chemical Engineers Handbook, 5. Auflage, Kapitel 8).

Die vorliegende Erfindung erlaubt auch Vermahlungen in geschlossenem Kreislauf, in denen das Mahlprodukt abgetrennt und das grobe Material in die Mahlvorrichtung zurückgeführt wird. Diese übliche Verfahrensweise ist nicht gleichzusetzen mit dem Mischen separater Katalysatorströme verschiedener Korngrößen, sondern hat zum Ziel, eine bestimmte Ausbeute bei vorgegebener Siebgröße zu erreichen.

In Figur 3 sind Mischungen der Proben A und B - Probe C (50 % A und 50 % B, Tabelle 3), Probe D

(30 % A und 70 % B, Tabelle 4), Probe E (10 % A und 90 % B, Tabelle 5), - aufgetragen, und es ist zu erkennen, daß die Mischungen sich nicht wie die reinen Proben durch Geraden darstellen lassen, sondern Kurven ergeben.

Der Grund, warum Mischungen aus zwei oder mehr Strömen, die aus zwei oder mehr Mahlungen stammen und bei einer vorherbestimmten Siebgröße erhalten wurden, sich nicht linear verhalten, ist in Gleichung 2 gegeben.

$$\% \eta / 100 = \exp [-a d^b] \quad (1)$$

$$\ln (-\ln [\% \eta / 100]) = \ln a + b \ln d \quad (2)$$

$\% \eta$ : kumuliertes Gewicht unterhalb einer vorgegebenen Korngröße d [Gew.-%]

d: Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]

Dies erlaubt erfindungsgemäß die Identifizierung von in Hydrocrackingreaktoren eingesetzten Mischungen zweier oder mehrerer Korngrößenverteilungen mit sehr unterschiedlichen Korngrößen.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der linearen Regression - berechnet als Korrelationskoeffizient  $R^2$  nach Gleichung 3 - dargestellt.

$$R^2 = \frac{[n \sum xy - (\sum x) (\sum y)]^2}{[n \sum x^2 - (\sum x)^2] [n \sum y^2 - (\sum y)^2]} \quad (3)$$

n: Anzahl der experimentellen Punkte

y:  $\ln [-\ln (\eta / 100)]$

x:  $\ln (d)$

Es wurde festgestellt, daß die Partikelgrößenverteilungen von Proben A und B, welche durch Mahlprozesse erhalten wurden, mit einem Korrelationskoeffizienten  $R^2$  von mehr als 0,96 ( $R^2 > 0,96$ ) durch Geraden angenähert werden können. Für die Proben C, D und E, die Mischungen aus A und B sind, ergeben sich für die Geradendarstellung Korrelationskoeffizienten  $R^2$  von weniger als 0,96 ( $R^2 < 0,96$ ). Dies macht deutlich, daß diese Proben sich nicht mit guter Näherung als Geraden darstellen lassen. Durch die vorliegende Erfindung kann gezeigt werden:

a) Zwei oder mehr separate Additiv- oder Katalysatordosiersysteme führen der Hydrocrackzone unterscheidbare Additiv- oder Katalysatorkorngrößenverteilungen zu.

b) Die Zugabe nur eines Katalysatorstromes in die Hydrocrackzone erfüllt die Bedingungen  $R^2 < 0,96$  nach Gleichung 2 nicht, wenn eine Ausgleichskurve nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate über den gesamten Bereich der Größenverteilung [ $1 \% \leq d \leq 99 \%$ ] zugrundegelegt wird.

Beide Fälle a) und b) sind analog, weil erstmals gefunden wurde, daß einzig eine Katalysatormischung mit einem Korrelationskoeffizienten  $\leq 0,96$  nach Gleichung 2 in der Lage ist, gleichzeitig die Schaumbildung im Sumpphasenreaktor zu reduzieren und außerdem die Katalysatorzugabe zu minimieren.

Wie zuvor gezeigt, kann die Mischung von zwei oder mehr original gemahlten Größenverteilungen die Minimierung der Katalysatormenge im Hydrocrackingreaktor bewirken. Dies ist der Fall, da die Feinkornfraktion dazu geeignet ist, die Koksbildung, die durch Polymerisationsreaktionen hervorgerufen wird, zu vermindern. Für den Fall, daß der Anteil an Feinkornfraktion an der Gesamtkatalysatormenge sehr groß ist, wird die Koksbildung minimiert. Es konnte gezeigt werden, daß jedoch auch eine bestimmte Menge an Grobkornfraktion benötigt wird, um die Schaumbildung in einem Blasensäulenreaktor bei der Durchführung von Hydrocrackreaktionen zu verhindern. Um die Gesamtmenge des Katalysators bzw. Additivs zu minimieren, ist es erforderlich, mit einer Mindestmenge an Grobkornfraktion zu arbeiten. Dies kann mathematisch durch nachfolgende einfache Beziehung gezeigt werden.

$$(\text{Gew.}\%) = \text{Gew.}\%_{\text{grob}} + \text{Gew.}\%_{\text{fein}}$$

Für die minimale Gesamtkatalysatormenge gilt:

$$(\text{Gew.}\%)_{\text{min}} = (\text{Gew.}\%_{\text{grob}})_{\text{min}} + (\text{Gew.}\%_{\text{fein}})$$

Die Katalysatormenge kann minimiert werden, wenn gerade die zur Vermeidung der Schaumbildung erforderliche Mindestmenge an Grobkornfraktion eingesetzt wird. Durch das doppelte Katalysatordosiersystem ist eine größere Flexibilität zur Reduzierung der Katalysatorgesamtmenge gegeben. Beim Einsatz zweier Katalysatordosiersysteme kann unter Betriebsbedingungen, wenn die Schaumbildung unter Kontrolle gebracht ist, der grobe Katalysator durch die Feinkornfraktion ersetzt werden. Da letztere die Koksbildung vermindert, wird hierdurch wiederum eine Verringerung der zuzugebenden Menge an Feinkornfraktion ermöglicht, so daß eine Minimierung der Gesamtzugabemenge in das Reaktorsystem ermöglicht wird.

Eine bevorzugte Fahrweise ist daher die Zufuhr der Feinkorn- und Grobkornfraktion durch zwei separate Dosiersysteme.

Die Verfahrensweise, zuvor eine feste pulverige Mischung zu erzeugen, bevor diese in den Zufuhrbehälter gefüllt wird, z. B. in einem separaten Behälter, ist nicht empfehlenswert, da die Vorteile der parallelen Dosiersysteme verloren gehen. Eine zuvor hergestellte Mischung aus Feinkorn- und Grobkornfraktion, die als gemeinsamer Feststoffstrom in den Mischbehälter 13 eingeführt wird, wird an einem niedrigeren Wert für den Korrelationskoeffizienten  $R^2$  ( $R^2 \leq 0,96$ ) erkannt.

Es wurde festgestellt, daß die Minimierung der Katalysator- bzw. Additivzugabe in den Hydrocrackingreaktor sehr große Vorteile mit sich bringt, nicht nur hinsichtlich der Minimierung der Betriebskosten durch den geringeren Katalysatorverbrauch, sondern auch dadurch, daß eine kleinere Menge an Grobkornfraktion zur Vermeidung der Schaumbildung benötigt wird und dadurch die Menge an sich im Reaktor absetzendem Katalysator vermindert wird, was zu einem größeren Reaktorvolumen und damit zu einer höheren Konversion unter gleichen Betriebsbedingungen (Temperatur, Raumgeschwindigkeit etc.) führt. Dies erlaubt die Absenkung der benötigten Reaktortemperatur für einen bestimmten für den Gesamtprozeß günstigen Konversionsgrad. Eine niedrige Gasproduktion und ein niedriger Wasserstoffverbrauch aufgrund eines niedrigeren Temperaturniveaus sind wichtige Variablen für die Wirtschaftlichkeit des gesamten Prozesses.

Diese Erfindung kann auch für die Hydrierung von Gemischen aus Schwer-, Rückstands- und Altölen mit gemahlener Braunkohle und/oder Steinkohle angewendet werden, wobei das Öl/Kohle-Gewichtsverhältnis vorzugsweise zwischen 5 : 1 und 1 : 1 liegt. Die Kohle kann als Grobkornfraktion mit einem entsprechenden Anteil einer Korngröße von 100 µm und mehr eingesetzt werden.

Das Hydrocrackprodukt wird nach Verlassen des Reaktorsystems 20, 24, 27 über Leitung 28 in den ersten Heißabscheider 29 geführt, um die Gas-/Dampfphase von den schwereren flüssigen Produkten, die nichtkonvertierte Rückstände, Katalysator und Additiv enthalten, zu trennen. Die Temperatur der Heißabscheider 29 und 33 wird durch die Zufuhr von Quenchgas über die Leitungen 32 und 34, das am Boden eingespeist wird, in einem Bereich von 300 bis 450 °C reguliert. Der zweite Heißabscheider 33 dient hauptsächlich als Abstreifer für die Gasphasereaktoren 40 und 46.

Für den Fall eines kombinierten Sumpf- und Gasphaseprozesses wird das Kopfprodukt des zweiten Heißabscheiders 33 über Leitung 36, das Flashdestillat 77 ebenso wie das Rohöldestillat 36', das an anderer Stelle erzeugt wird, vereinigt und den Gasphasereaktoren 40 und 46 bei demselben Gesamtdruck und etwa derselben oder einer etwas abgesenkten Temperatur wie im Sumpfphasenreaktor zugeführt. Die Betriebsbedingungen dieser Reaktoren liegen erfindungsgemäß für den Druck zwischen 50 und 300 bar, für die Temperatur zwischen 300 und 450 °C und für das Gas/Flüssigkeitsverhältnis zwischen 50 und 10000 Nm<sup>3</sup>/t. In diesem konventionellen Reaktor erfolgt ein Hydrotreating oder auch mildes Hydrocracken an Festbettreaktionszonen unter Trickle-Flow-Bedingungen unter Einsatz eines konventionellen Hydrodesulfurierungskatalysators oder eines milden Hydrocrackingkatalysators aus den Gruppen VIa oder VIIIa des Periodensystems auf einem Aluminiumoxidträger.

Das Produkt wird über Leitung 47 einer intensiven Kühlung und Kondensation (49, 50) zugeführt. Die Reaktionswärme wird zur Vorheizung des frischen Einsatzes verwendet. Das Gas-/Flüssiggemisch wird über Leitung 51 dem Hochdruckkaltabscheider 52 zugeführt. Das flüssige Produkt wird entspannt und kann anschließend der Standardraffinerietechnik zugeführt werden.

Nach dem Durchlaufen des Kaltabscheiders 52 wird das gasförmige Reaktionsprodukt so weit wie möglich vom Prozeßgas abgetrennt, das über Leitung 56 abgeführt wird. Der verbleibende Wasserstoff wird über Leitung 57 dem Kompressor 58 zugeführt und über Leitung 59 in den Prozeß zurückgeführt. Das Sumpfprodukt der Heißabscheider 29 und 33 wird über Leitungen 32 und 34 einer mehrstufigen Flascheinheit 65 und 72 zugeführt, entspannt und der Rückstand der gebrauchten Katalysatoren oder Additive wird zur Aufarbeitung beispielsweise durch Verschwelung, Vergasung oder Feststofftrennung über Leitung 73 abgeführt, um später weiterverwendet werden zu können.

#### Beispiel 1

Ein vertikaler Blasensäulenreaktor ohne Einbauten, dessen Temperatur über die Austrittstemperatur eines Vorheizersystems sowie über ein Kaltgasquenchsystem gesteuert wird, wird mit einem spezifischen Durchsatz von 1,5 t/m<sup>3</sup>h mit Vakuumrückstand aus einem konventionellen Rückstandsöl venezolanischer Herkunft bei einem Wasserstoffpartialdruck von 190 bar beaufschlagt, wobei 2000 Nm<sup>3</sup> Wasserstoff pro Tonne Rückstand eingesetzt werden. Die Gasgeschwindigkeit beträgt 6 cm/s. Dem Einsatzprodukt werden 2 Gew.-% Braunkohlenkoks mit einer scharfen Kornobergrenze bei 90 µm zugesetzt. Unter diesen Verfahrensbedingungen wird bei einer Vorheizer Austrittstemperatur von 447 °C eine Temperatur im Reaktor von 455 °C erreicht. Der Differenzdruck über die Reaktorhöhe stellt sich auf etwa 100 mbar ein. Unter diesen Bedingungen wird eine Rückstandskonversion von näherungsweise 45 % erreicht.

Die Anlage wurde anschließend mit zwei verschiedenen Dosiersystemen betrieben. Eines führte 1,4 Gew.-% Braunkohlenkoks bezogen auf den Einsatz mit einer Korngröße unter 90 µm zu, während das zweite 0,6 Gew.-% Braunkohlenkoks bezogen auf den Einsatz mit einer Korngröße von mehr als 150 µm und weniger als 600 µm zuführte. Die gesamte Katalysatormenge betrug somit wiederum 2 Gew.-%. Der Differenzdruck nahm von 100 mbar auf ungefähr 300 mbar zu, während sich die Vorheizer auslaßtemperatur von 447 °C auf 438 °C senkte. Gleichzeitig stieg die Konversionsrate (RU) des Rückstandes von 45 auf 62 %.

Die Konversionsrate berechnet sich wie folgt.

$$\text{Umsatz} = \frac{RU_{\text{EIN}} - RU_{\text{AUS}}}{RU_{\text{EIN}}} \times 100 \%$$

$RU_{\text{EIN/AUS}} =$  Massenstrom Rückstand 500 °C\* in den Eingangs-/Ausgangsströmen

#### Beispiel 2

In einer kontinuierlich betriebenen Hydrieranlage mit drei hintereinandergeschalteten vertikalen Sumpphasereaktoren ohne Einbauten wurde der Vakuumrückstand eines venezolanischen Schweröls unter Zusatz von 2 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer scharfen Kornobergrenze bei 30 µm mit 1,5 m<sup>3</sup> Wasserstoff pro kg Rückstand, 6 cm/s Gasgeschwindigkeit und einem Wasserstoffpartialdruck von 150 bar umgesetzt. Zur Erzielung einer Rückstandskonversionsrate (Umsatz) von 90 % wurde eine mittlere Temperatur über die hintereinandergeschalteten Sumpphasereaktoren von 461 °C eingestellt. Der spezifische Durchsatz betrug 0,5 kg/l . h.

Wenn 25 % des eingesetzten Additivs gegen eine Siebfraction von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer Kornverteilung von 90 bis 130 µm ausgetauscht wurden, erhöhte sich der Differenzdruck über die Reaktorhöhe von 70 auf 400 mbar. Bei einer konstant gehaltenen Konversionsrate von 90 % betrug die Reaktortemperatur 455 °C. Bei einer spezifischen Durchsatzleistung von 0,75 kg/h . 1 wurde bei 455 °C mittlerer Reaktortemperatur eine Konversion von 78 % und bei einer mittleren Reaktortemperatur von 461 °C eine Konversion von 90 % des Rückstandes erreicht.

|   | Additiv (Katalysator) 2 Gew.-% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | spez. Durchsatz kg/l . h | mittl. Temperatur °C | Konversion % |
|---|---------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------------|--------------|
| A | 100 Gew.-% 30 µm                                              | 0,5                      | 461                  | 90           |
| B | 75 Gew.-% 30 µm<br>25 Gew.-% 90-130 µm                        | 0,5                      | 455                  | 90           |
| C | wie B                                                         | 0,75                     | 455                  | 78           |
| D | wie B                                                         | 0,75                     | 461                  | 90           |

Mit dem vorgeschlagenen Einsatz zweier hinsichtlich der Korngrößenbereiche unterschiedlicher Additivmischungen ist eine Leistungssteigerung in den Sumpphasereaktoren (spezifischer Durchsatz) bei gleichbleibendem Temperaturniveau um 50 % möglich.

#### Beispiel 3

In einem weiteren Test wird die besondere Wirksamkeit der beiden getrennten Dosiersysteme demonstriert. In diesem Test wurden Braunkohlenkokspartikel, die zu 30 Gew.-% Korngrößen von 100  $\mu\text{m}$  bis 500  $\mu\text{m}$  aufwiesen, durch ein einziges Dosiersystem dem venezolanischen Schweröl zugeführt. Der 826stündige Test wurde in einem aus drei Sumpfpfasereaktoren bestehenden System durchgeführt bei einer Durchschnittstemperatur von ungefähr 460 °C, einem Druck von 260 bis 205 bar, einer Gesamtkatalysatormenge von 2 bis 3 Gew.-% bezogen auf den Rückstandseinsatz und einem Gas/Flüssigkeitsverhältnis zwischen 1800  $\text{Nm}^3/\text{t}$  und 2700  $\text{Nm}^3/\text{t}$  sowie einer Gasgeschwindigkeit von annähernd 6 cm/s. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse dieses Testes dargestellt. Es zeigt sich, daß der Differenzdruck über dem ersten Reaktor mit der Zeit langsam aber stetig ansteigt, bedingt durch eine Feststoffakkumulation. Die Zunahme des Differenzdruckes kann nicht vermindert werden, auch nicht, wenn die Katalysatormenge von 3 auf 2 % reduziert wird. Folglich wurde mit der Zeit eine langsame Abnahme der Konversionsrate beobachtet, die durch die Abnahme des effektiven Reaktionsvolumens aufgrund der Füllung des Reaktionsvolumens des Hydrocrackers mit Feststoff bewirkt wurde. Es wird deutlich, daß sich bei dieser Methode der Reaktor langsam mit Feststoff füllt, wodurch die Konversionsrate im Reaktorsystem abnimmt und ein solcher Prozeß für die industrielle Anwendung unwirtschaftlich wird.

Demgegenüber konnte gezeigt werden, daß bei Einsatz zweier getrennter und unabhängiger Dosiersysteme gemäß dieser Erfindung der Differenzdruck beeinflußt werden kann (Figur 4); eine Zu- oder Abnahme hängt von der Menge der eingesetzten Grobkornfraktion (50/200  $\mu\text{m}$  mit 70 % > 100  $\mu\text{m}$ ) ab. Bei Zufuhr des Katalysators durch zwei getrennte und unabhängige Dosiersysteme, eines für die Feinkornfraktion von weniger als 30  $\mu\text{m}$  und das andere für die Grobkornfraktion mit 50/200  $\mu\text{m}$ , ist der Differenzdruck trotz vollständiger Füllung des Reaktors völlig stabil.

Für den Fall, daß 2 Gew.-% Grobkornfraktion (50/200  $\mu\text{m}$  mit 70 % > 100  $\mu\text{m}$ ) und 2 Gew.-% Feinkornfraktion (unter 30  $\mu\text{m}$ ) eingesetzt werden, nimmt der Differenzdruck mit einer Rate von 5 mbar/h zu. Wenn die Zugabe der Grobkornfraktion gestoppt und durch zusätzliche 2 Gew.-% Feinkornfraktion ersetzt wird, so daß insgesamt die Katalysatormenge nach wie vor 4 % beträgt, sinkt der Differenzdruck mit einer Rate von 7 mbar/h ab. Dieser Test wurde bei einem Gesamtdruck von 140 bar, einem Gas/Flüssigverhältnis von 1500  $\text{Nm}^3/\text{t}$  und einer Gasgeschwindigkeit von 6 cm/s durchgeführt.

Dieses Beispiel zeigt deutlich den Vorteil des Einsatzes zweier Dosiersysteme zwecks Begrenzung der Menge an Feststoff und damit Aufrechterhaltung der Flüssigkeitsfüllung im Reaktorsystem, wodurch eine effektive Kontrolle des Umsatzes sowie der Vorheizerausgangstemperatur ermöglicht wird.

#### Beispiel 4

Ein natürlicher mineralischer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -haltiger Katalysator mit einer Korngröße von weniger als 20  $\mu\text{m}$  wird durch eines von zwei installierten Dosiersystemen dem Reaktor zugeführt. Durch das zweite Dosiersystem wird eine Grobkornfraktion mit einer Korngröße von unter 300  $\mu\text{m}$  und einem 50 %igen Anteil an Partikeln mit einer Korngröße unter 100  $\mu\text{m}$  zugeführt.

Die Katalysatorgesamtmenge betrug bezogen auf den Einsatz 3,1 %. Der Einsatz bestand aus Morichal-Vakuum-Rückstand. Der Gesamtdruck betrug bei diesem Versuch 170 bar mit einem Wasserstoffpartialdruck von 130 bar. Die Gasgeschwindigkeit im Reaktorsystem betrug 7,8 cm/s. Der Anteil an Kreislaufhydriergas 1700  $\text{Nm}^3/\text{t}$ , die durchschnittliche Reaktortemperatur 464 °C und der spezifische Durchsatz (Raumgeschwindigkeit) 0,7  $\text{t}/\text{m}^3\text{h}$  (vgl. Tabelle 8).

Die Feinkornfraktion (1,1 Gew.-% bezogen auf den Einsatz) mit einer Korngröße unter 20  $\mu\text{m}$  und die Grobkornfraktion (2 Gew.-% bezogen auf den Einsatz) mit einer Korngröße von unter 300  $\mu\text{m}$  und einem Anteil von 50 Gew.-% mit einer Korngröße von unter 100  $\mu\text{m}$  wurde in zwei getrennten Dosiersystemen dem Reaktor zugeführt. Unter diesen Betriebsbedingungen betrug die Konversionsrate 92 %, die Asphaltkonversion 90 % und die Koksproduktion 1,2 % (Test 1, Tabelle 8).

Wenn unter diesen Betriebsbedingungen die Menge der Feinkornfraktion (unter 30  $\mu\text{m}$ ) auf 0,6 Gew.-% reduziert wird und die Menge der Grobkornfraktion (unter 300  $\mu\text{m}$ ) mit 50 Gew.-% unter 100  $\mu\text{m}$  dagegen auf 2,5 Gew.-% unter Beibehaltung einer Katalysatorgesamtmenge von 3,1 Gew.-% gesteigert wird, so liegt die Rohölkonversion in derselben Größenordnung, nämlich bei 92 %. Die Asphaltkonversion sinkt jedoch auf 65 %, während die Koksbildung auf 2,5 % steigt, was zu erheblichen Problemen bei der Aufarbeitung im Heißabscheider führt (Test 2, Tabelle 8).

Eine 92 %ige Rückstandskonversion sowie eine 90 %ige Asphaltkonversion kann auch bei Zunahme der Grobkornfraktion auf 2,5 Gew.-% wieder erreicht werden, wenn die Katalysatorgesamtmenge um 0,5 Gew.-% auf insgesamt 3,6 Gew.-% gesteigert wird (Test 3, Tabelle 8).

Nach Erreichen der anfänglichen Betriebsbedingungen wird wieder eine Asphaltkonversionsrate von 90 % und eine 1,2 %ige Koksproduktion erreicht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Einsatz der erfindungsgemäßen, nicht einer Normalverteilung entsprechenden, Kornfraktion als Katalysator oder Additiv in einem Blasensäulenreaktor die insgesamt zuzugebende Menge bei gleichzeitig günstigen Betriebsbedingungen minimiert. Diese nicht einer Normalverteilung entsprechenden Korngrößenverteilungen können auf zwei verschiedene Weisen erreicht werden:

- a) durch die Mischung von zwei oder mehreren unterschiedlichen einer Normalverteilung entsprechenden Korngrößenverteilungen an einem beliebigen Stadium der Katalysatorherstellung, wobei die Mischung durch  $R^2 < 0,96$  charakterisiert ist oder
- b) durch die getrennte Zugabe zweier oder mehrerer Korngrößenverteilungen ( $R^2 \geq 0,97$ ) an irgendeiner Stelle des Reaktionssystems vor oder am Eingang des Hydrocrackreaktors.

Tabelle 1

| Gewicht in Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung für eine konventionelle Probe nach der Mahlung (A) |                                |                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| d (µm)                                                                                                  | Probe A Gew.-% zwischen d (µm) | Probe A Gew.-% unter d (µm) |
| > 500                                                                                                   | 0                              |                             |
| 500/315                                                                                                 | 1,4                            | 1,4                         |
| 315/200                                                                                                 | 26,1                           | 27,5                        |
| 200/125                                                                                                 | 16,5                           | 44,0                        |
| 125/90                                                                                                  | 11,7                           | 55,7                        |
| 90/69                                                                                                   | 11,9                           | 67,6                        |
| 63/45                                                                                                   | 10,9                           | 78,5                        |
| 45/32                                                                                                   | 6,5                            | 85,0                        |
| 27/21                                                                                                   | 4,0                            | 89,0                        |
| 21/15                                                                                                   | 3,0                            | 92,0                        |
| 15/10                                                                                                   | 3,0                            | 95,0                        |
| 0/7                                                                                                     | 2,0                            | 97,0                        |
| 7/5                                                                                                     | 2,2                            | 99,2                        |
| 5/2,5                                                                                                   | 0,8                            | 100,0                       |
| 2,5/1,5                                                                                                 | -                              | -                           |
| 1,5/0,5                                                                                                 | -                              | -                           |
| < 0,5                                                                                                   | -                              | -                           |

# EP 0 516 187 A2

Tabelle 2

| Gewicht in Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung für eine konventionelle Probe nach der Mahlung (B) |                                |                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| d (µm)                                                                                                  | Probe B Gew.-% zwischen d (µm) | Probe B Gew.-% unter d (µm) |
| > 500                                                                                                   |                                |                             |
| 500/315                                                                                                 |                                |                             |
| 315/200                                                                                                 |                                |                             |
| 200/125                                                                                                 |                                |                             |
| 125/90                                                                                                  |                                |                             |
| 90/69                                                                                                   |                                |                             |
| 63/45                                                                                                   |                                |                             |
| 45/32                                                                                                   |                                |                             |
| 27/21                                                                                                   | 3,3                            | 3,3                         |
| 21/15                                                                                                   | 5,3                            | 8,6                         |
| 15/10                                                                                                   | 12,2                           | 20,8                        |
| 10/7                                                                                                    | 12,0                           | 32,8                        |
| 7/5                                                                                                     | 4,0                            | 36,8                        |
| 5/2,5                                                                                                   | 24,5                           | 61,3                        |
| 2,5/1,5                                                                                                 | 15,0                           | 76,3                        |
| 1,5/0,5                                                                                                 | 18,0                           | 94,3                        |
| < 0,5                                                                                                   | 5,7                            | 100,0                       |

Tabelle 3

| Gewicht in Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung für zwei konventionell gemahlene Proben und für eine Mischung 50 %A/50 %B (C) |                        |         |         |                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------|---------|-------------------------------------|
| d (µm)                                                                                                                             | Probe A                | Probe B | Probe C | Probe C Ausbeute unter d(µm),Gew.-% |
|                                                                                                                                    | Gew.-% zwischen d (µm) |         |         |                                     |
| > 500                                                                                                                              | 0                      |         |         |                                     |
| 500/315                                                                                                                            | 1,4                    |         | 0,7     | 0,7                                 |
| 315/200                                                                                                                            | 26,1                   |         | 13,0    | 13,7                                |
| 200/125                                                                                                                            | 16,5                   |         | 8,3     | 22,0                                |
| 125/90                                                                                                                             | 11,7                   |         | 5,9     | 27,9                                |
| 90/69                                                                                                                              | 11,9                   |         | 6,0     | 33,9                                |
| 63/45                                                                                                                              | 10,9                   |         | 5,5     | 39,4                                |
| 45/32                                                                                                                              | 6,5                    |         | 3,2     | 42,6                                |
| 27/21                                                                                                                              | 4,0                    | 3,3     | 3,2     | 45,8                                |
| 21/15                                                                                                                              | 3,0                    | 5,3     | 4,2     | 50,0                                |
| 15/10                                                                                                                              | 3,0                    | 12,2    | 7,7     | 57,7                                |
| 10/7                                                                                                                               | 2,0                    | 12,0    | 7,0     | 64,7                                |
| 7/5                                                                                                                                | 2,2                    | 4,0     | 3,1     | 67,8                                |
| 5/2,5                                                                                                                              | 0,8                    | 24,5    | 12,7    | 80,5                                |
| 2,5/2,5                                                                                                                            |                        | 15,0    | 7,5     | 88,0                                |
| 1,5/0,5                                                                                                                            |                        | 18,0    | 9,0     | 97,0                                |
| < 0,5                                                                                                                              |                        | 5,7     | 2,9     | 99,9                                |

# EP 0 516 187 A2

Tabelle 4

| 5  | Gewicht in Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung für zwei konventionell gemahlene Proben und für eine Mischung 30 %A/70 %B (D) |                        |         |                     |                                         |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------|---------------------|-----------------------------------------|
|    | d (µm)                                                                                                                             | Probe A                | Probe B | Probe D<br>30%A/7%B | Probe D Ausbeute unter<br>d(µm), Gew.-% |
| 10 |                                                                                                                                    | Gew.-% zwischen d (µm) |         |                     |                                         |
|    | > 500                                                                                                                              | 0                      |         | 0                   |                                         |
|    | 500/315                                                                                                                            | 1,4                    |         | 0,42                | 0,42                                    |
|    | 315/200                                                                                                                            | 26,1                   |         | 7,83                | 8,25                                    |
|    | 200/125                                                                                                                            | 16,5                   |         | 4,95                | 13,20                                   |
|    | 125/90                                                                                                                             | 11,7                   |         | 3,51                | 16,71                                   |
| 15 | 90/69                                                                                                                              | 11,9                   |         | 3,57                | 20,28                                   |
|    | 63/45                                                                                                                              | 10,9                   |         | 3,27                | 23,55                                   |
|    | 45/32                                                                                                                              | 6,5                    |         | 1,95                | 25,50                                   |
|    | 27/21                                                                                                                              | 4,0                    | 3,3     | 3,51                | 29,01                                   |
|    | 21/15                                                                                                                              | 3,0                    | 5,3     | 4,61                | 33,62                                   |
| 20 | 15/10                                                                                                                              | 3,0                    | 12,2    | 9,44                | 43,06                                   |
|    | 10/7                                                                                                                               | 2,0                    | 12,0    | 9,00                | 52,06                                   |
|    | 7/5                                                                                                                                | 2,2                    | 4,0     | 3,46                | 55,50                                   |
|    | 5/2,5                                                                                                                              | 0,8                    | 24,5    | 17,39               | 72,91                                   |
|    | 2,5/2,5                                                                                                                            |                        | 15,0    | 10,5                | 83,40                                   |
| 25 | 1,5/0,5                                                                                                                            |                        | 18,0    | 12,6                | 96,00                                   |
|    | < 0,5                                                                                                                              |                        | 5,7     | 4,0                 | <u>100,00</u>                           |

Tabelle 5

| 30 | Gewicht in Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung für zwei konventionell gemahlene Proben und für eine Mischung 10 %A/90 %B (E) |                        |         |                      |                                        |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------|----------------------|----------------------------------------|
|    | d (µm)                                                                                                                             | Probe A                | Probe B | Probe E<br>10%A/90%B | Probe E Ausbeute unter<br>d(µm),Gew.-% |
| 35 |                                                                                                                                    | Gew.-% zwischen d (µm) |         |                      |                                        |
|    | > 500                                                                                                                              | 0                      |         | 0,14                 |                                        |
|    | 500/315                                                                                                                            | 1,4                    |         | 2,61                 | 0,14                                   |
|    | 315/200                                                                                                                            | 26,1                   |         | 1,65                 | 2,75                                   |
|    | 200/125                                                                                                                            | 16,5                   |         | 1,17                 | 4,40                                   |
|    | 125/90                                                                                                                             | 11,7                   |         | 1,19                 | 5,57                                   |
|    | 90/69                                                                                                                              | 11,9                   |         | 1,09                 | 6,76                                   |
|    | 63/45                                                                                                                              | 10,9                   |         | 0,65                 | 7,85                                   |
| 45 | 45/32                                                                                                                              | 6,5                    |         | 3,37                 | 8,50                                   |
|    | 27/21                                                                                                                              | 4,0                    | 3,3     | 5,07                 | 11,90                                  |
|    | 21/15                                                                                                                              | 3,0                    | 5,3     | 11,30                | 16,94                                  |
|    | 15/10                                                                                                                              | 3,0                    | 12,2    | 11,00                | 28,30                                  |
|    | 10/7                                                                                                                               | 2,0                    | 12,0    | 3,88                 | 39,20                                  |
| 50 | 7/5                                                                                                                                | 2,2                    | 4,0     | 22,13                | 43,12                                  |
|    | 5/2,5                                                                                                                              | 0,8                    | 24,5    | 13,50                | 65,25                                  |
|    | 2,5/2,5                                                                                                                            |                        | 15,0    | 16,20                | 78,75                                  |
|    | 1,5/0,5                                                                                                                            |                        | 18,0    | 5,10                 | 94,95                                  |
| 55 | < 0,5                                                                                                                              |                        | 5,7     |                      | 100,00                                 |

Tabelle 6

Lineare Regression für die Proben A, B, C, D, und E aus den  
Ausgleichskurven nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

| Probe                                           | A        | B        | C                     | D                     | E                     |
|-------------------------------------------------|----------|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Art der Probe                                   | gemahlen | gemahlen | gemischt<br>50%A/50%B | gemischt<br>30%A/70%B | gemischt<br>10%A/90%B |
| Regressionskoeffizienten<br>nach Gleichung (2)* |          |          |                       |                       |                       |
| ln a                                            | -6,23    | -1,868   | -2,327                | -1,906                | -1,5642               |
| b                                               | 1,279    | 1,044    | 0,627                 | 0,606                 | 0,628                 |
| Korrelationskoeffizient<br>$R^2$                |          |          |                       |                       |                       |
|                                                 | 0,974    | 0,986    | 0,933                 | 0,912                 | 0,899                 |

$$* \ln (- \ln \% \gamma / 100) = \ln a + b \ln d$$

Tabelle 7

Versuchsbedingungen

Einsatz: Venezolanisches Schweröl

(Gasgeschwindigkeit ca. 6 cm/s)

Druck: 2600 bar bis 205 bar

Gas/Flüssigkeitsverhältnis zwischen 1800 Nm<sup>3</sup>/t und 2700 Nm<sup>3</sup>/t

10

|    |                                       |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 15 | durchschn. Reaktor-<br>temperatur, °C | 460  | 460  | 460  | 460  | 460  | 460  | 460  | 461  |
|    | Additiv* Gew.-%                       | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 2    | 2    |
| 20 | Rückstands-<br>konversion (Gew.-%)    | 94,0 | 94,0 | 93,0 | 94,0 | 92,0 | 89,0 | 93,0 | 79,0 |
| 25 | Differenzdruck<br>mbar                | 305  | 305  | 320  | 330  | 325  | 330  | 360  | 405  |
|    | Betriebsdauer (h)                     | 52   | 61   | 111  | 204  | 279  | 321  | 699  | 826  |

30

\* Additiv mit 30 % Partikelgröße zwischen 100 µm und 500 µm

35

40

45

50

55

Tabelle 8

Wirkung von Partikeln mit zwei Korngrößenverteilungen  
auf die Katalysatorgesamtmenge und die Betriebsbedingungen

|    |                              |                       |                       |                                      |                                      |                             |                     |                                                                                                                                                  |
|----|------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5  |                              |                       |                       |                                      |                                      |                             |                     |                                                                                                                                                  |
| 10 | Druck                        |                       |                       | 170 bar                              |                                      |                             |                     |                                                                                                                                                  |
|    | H <sub>2</sub> Partialdruck  |                       |                       | 130 bar                              |                                      |                             |                     |                                                                                                                                                  |
|    | Gasgeschwindigkeit           |                       |                       | 7,8 cm/s                             |                                      |                             |                     |                                                                                                                                                  |
|    | Gas/Ölverhältnis             |                       |                       | 1700 Nm <sup>3</sup> /t              |                                      |                             |                     |                                                                                                                                                  |
| 15 | durchschn. Reaktortemperatur |                       |                       | 464 °C                               |                                      |                             |                     |                                                                                                                                                  |
|    | Raumgeschwindigkeit          |                       |                       | 0,7 t/m <sup>3</sup> h               |                                      |                             |                     |                                                                                                                                                  |
|    | Test                         | Gew.-% Beschickung    |                       |                                      |                                      |                             |                     |                                                                                                                                                  |
| 20 |                              | Feinkorn-<br>fraktion | Grobkorn-<br>fraktion | % Gesamt-<br>menge an<br>Katalysator | Rückstands-<br>konversion<br>500 °C+ | Asphalt-<br>konversion<br>% | Koks-<br>prod.<br>% | Pilotanlage<br>Betriebs-<br>fähigkeit                                                                                                            |
|    |                              | 20 µm                 | 300 µm                |                                      |                                      |                             |                     |                                                                                                                                                  |
| 25 | 1                            | 1,1                   | 2,0                   | 3,1                                  | 92                                   | 90                          | 1,2                 | sehr gut                                                                                                                                         |
| 30 | 2                            | 0,6                   | 2,5                   | 3,1                                  | 90                                   | 65                          | 2,5                 | Verstop-<br>fungspro-<br>bleme im<br>Heißab-<br>scheider<br>aufgrund<br>hohen<br>Asphalten-<br>gehalts im<br>nicht<br>konvertierten<br>Rückstand |
| 35 | 3                            | 1,1                   | 2,5                   | 3,6                                  | 92                                   | 90                          | 1,2                 | sehr gut                                                                                                                                         |
| 40 | 4                            | 1,1                   | 2,0                   | 3,1                                  | 92                                   | 90                          | 1,2                 | sehr gut                                                                                                                                         |

#### Patentansprüche

- Verfahren zur hydrierenden Konversion von Schwer- und Rückstandsölen, Alt- und Abfallölen, Teersanden u. dgl. mit Gehalten an Schwermetallen (V + Ni) von 200 ppm oder mehr, Asphaltenen von 2 Gew.-% oder mehr, Conradson-Kohle von 5 Gew.-% oder mehr und einer Dichte von weniger als 20 °API, welche mit einem Katalysator bzw. Additiv oder einer Mischung derselben aus der Gruppe Rotschlamm, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eisenerze, Steinkohlen, Braunkohlen, Steinkohlenkoks, Braunkohlenkoks, vorzugsweise mit Schwermetallsalzen imprägniert, Aktivkohle, Ruße der Vergasung fester oder flüssiger Brennstoffe, Kokse aus Hydrier- oder Destillationsrückständen kontaktiert werden mit Wasserstoff bei einem Wasserstoffpartialdruck zwischen 50 und 300 bar, einer Temperatur zwischen 300 und 500 °C, einem Durchsatz zwischen 0,1 bis 5 t/m<sup>3</sup>h, einem Gas/Flüssigkeitsverhältnis zwischen 100 und 10000 Nm<sup>3</sup>/t, Gasgeschwindigkeiten von 3 cm/s oder höher und einer Katalysator- bzw. Additivkonzentration von 0,1 bis 10 Gew.-% in einem von unten nach oben durchströmtem Sumpfpfasereaktorsystem, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator bzw. Additivzusatz eine Korngrößenverteilung zwischen

0,1 und 2000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,1 und 1000  $\mu\text{m}$  aufweist und der Anteil der Katalysator- bzw. Additivteilchen mit einer Korngröße von 100  $\mu\text{m}$  oder mehr zwischen 10 und 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 oder 30 Gew.-% der zu dem Reaktorsystem zugegebenen Gesamtmenge an Katalysator bzw. Additiv ausmacht.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator bzw. das Additiv aus zwei oder mehr Korngrößenverteilungen aus zwei oder mehr Vermahlungen des Katalysators bzw. Additivs zusammengesetzt ist, die vor Einsatz gemischt werden und daß die besagten zwei oder mehr Korngrößenfraktionen nur durch eine von einer Geraden abweichenden Kurve wiedergegeben werden können, wenn man ihre kumulierte Gewichtsverteilung in einem doppellogarithmischen log(-log)/log Koordinatensystem gegen die Partikelgröße einträgt, wobei für die angegebene graphische Darstellung der erhaltenen Mischung gilt, daß der Korrelationskoeffizient  $R^2$  für eine berechnete Gerade einen Wert von kleiner als 0,96 aufweist.

10

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder ein System aus mehreren von unten nach oben durchströmten Blasensäulenkolonne(n) vorgesehen wird.

15

4. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gasphasereaktor zwecks Hydrodesulfurierung der Destillate vorgesehen wird.

20

5. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator bzw. das Additiv mit zwei oder drei verschiedenen Korngrößenverteilungen mittels zweier oder dreier getrennter und unabhängiger Dosiersysteme zugesetzt wird, wobei ein Teil des Katalysators bzw. Additivs als Feinkornfraktion mit einer Partikelgröße von 100  $\mu\text{m}$  oder weniger und der andere Teil mit einer Teilchengröße zwischen 50 und 2000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 150 und 1000  $\mu\text{m}$  jeweils separat zudosiert werden.

25

6. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Grobkornfraktion einen Anteil von 0,0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 50 Gew.-% feiner Teilchen einer Teilchengröße von höchstens 100  $\mu\text{m}$  enthält.

30

7. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Grobkornfraktion 20 Gew.-% oder mehr bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Katalysators bzw. Additivs beträgt.

35

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Grobkornfraktion 20 Gew.-% und in der anschließenden Betriebsperiode mindestens 5 Gew.-% der Katalysator- bzw. Additivmenge beträgt.

40

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Grobkornfraktion nur beim Anfahren oder diskontinuierlich im Verlauf der Betriebsperiode zugegeben wird.

10. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Braunkohle oder Steinkohle in einem Gewichtsverhältnis des Einsatzöls bzw. ölhaltigen Einsatzproduktes von 5 : 1 bis 1 : 1,5 zugesetzt wird, wobei der Anteil der Kohle, der dem Anteil der Grobkornfraktion mit einer Korngröße von 100  $\mu\text{m}$  oder mehr entspricht, Korngrößen von mindestens 100  $\mu\text{m}$  bis 2000  $\mu\text{m}$  aufweist.

45

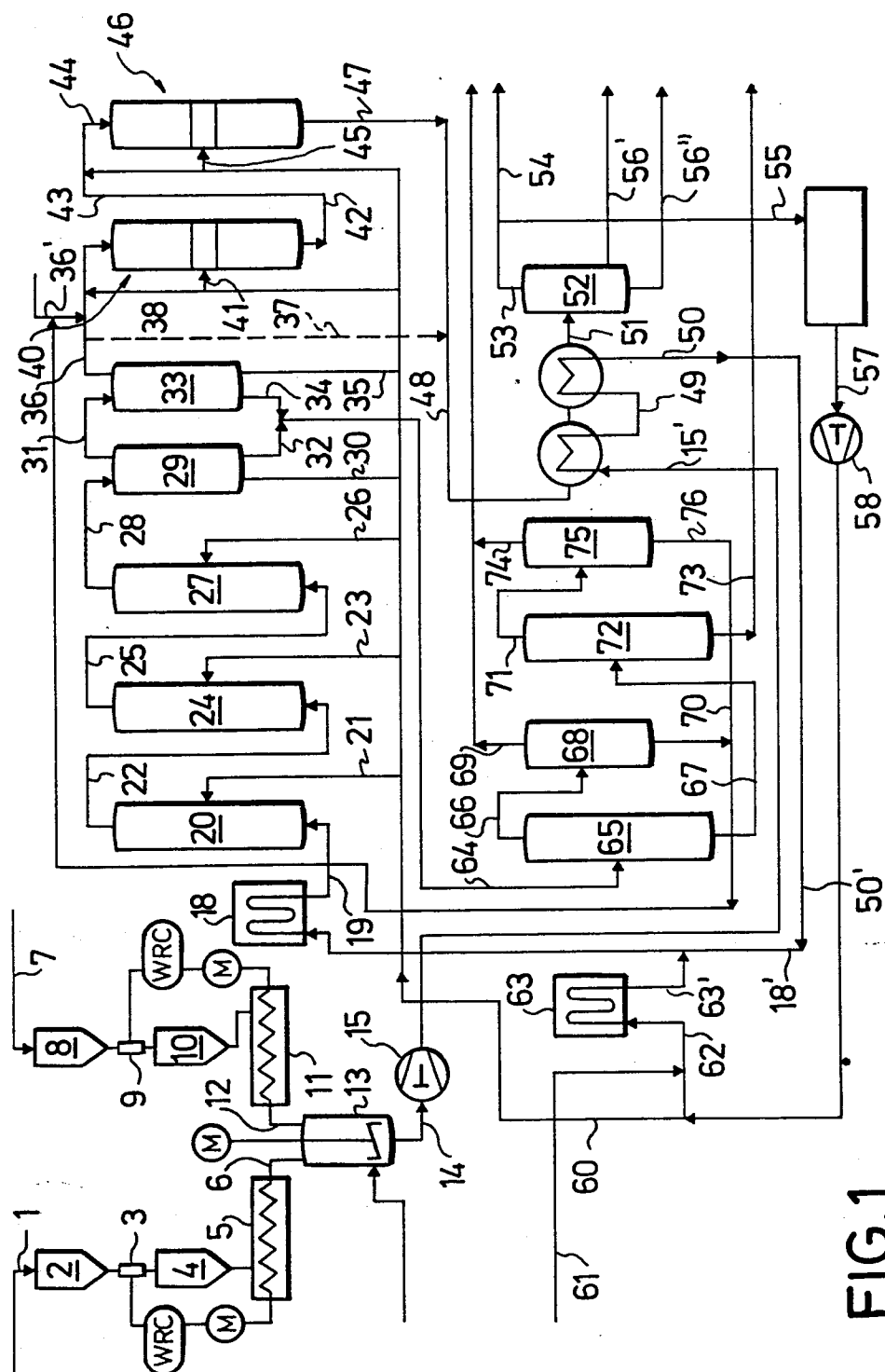
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die als Additiv eingesetzte Feinkornfraktion und die Grobkornfraktion nicht aus dem gleichen Material bestehen, in welchem Falle die folgenden Kombinationen bevorzugt sind:

50

55

| Feinkornfraktion                                       | Grobkornfraktion                                       |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Rotschlamm                                             | Steinkohle                                             |
| Ruß                                                    | gemahlene Braunkohle                                   |
| gemahlene Braunkohle                                   | gemahlene Braunkohle                                   |
| natürliche, Eisen enthaltende Materialien              | Steinkohle oder gemahlene Braunkohle                   |
| natürliche anorganische, Eisen enthaltende Materialien | natürliche anorganische, Eisen enthaltende Materialien |
| natürliche anorganische, Eisen enthaltende Materialien | Steinkohle oder Petrolkokse                            |
| natürliche anorganische, Eisen enthaltende Materialien | Ruße aus Vergasungsverfahren                           |

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Grobkornfraktion Kalzium- oder Magnesiumverbindungen zur Verbesserung der weiteren Verwertung des Hydrierrückstandes eingesetzt werden.



Gew.-% über  $d(\mu\text{m})$

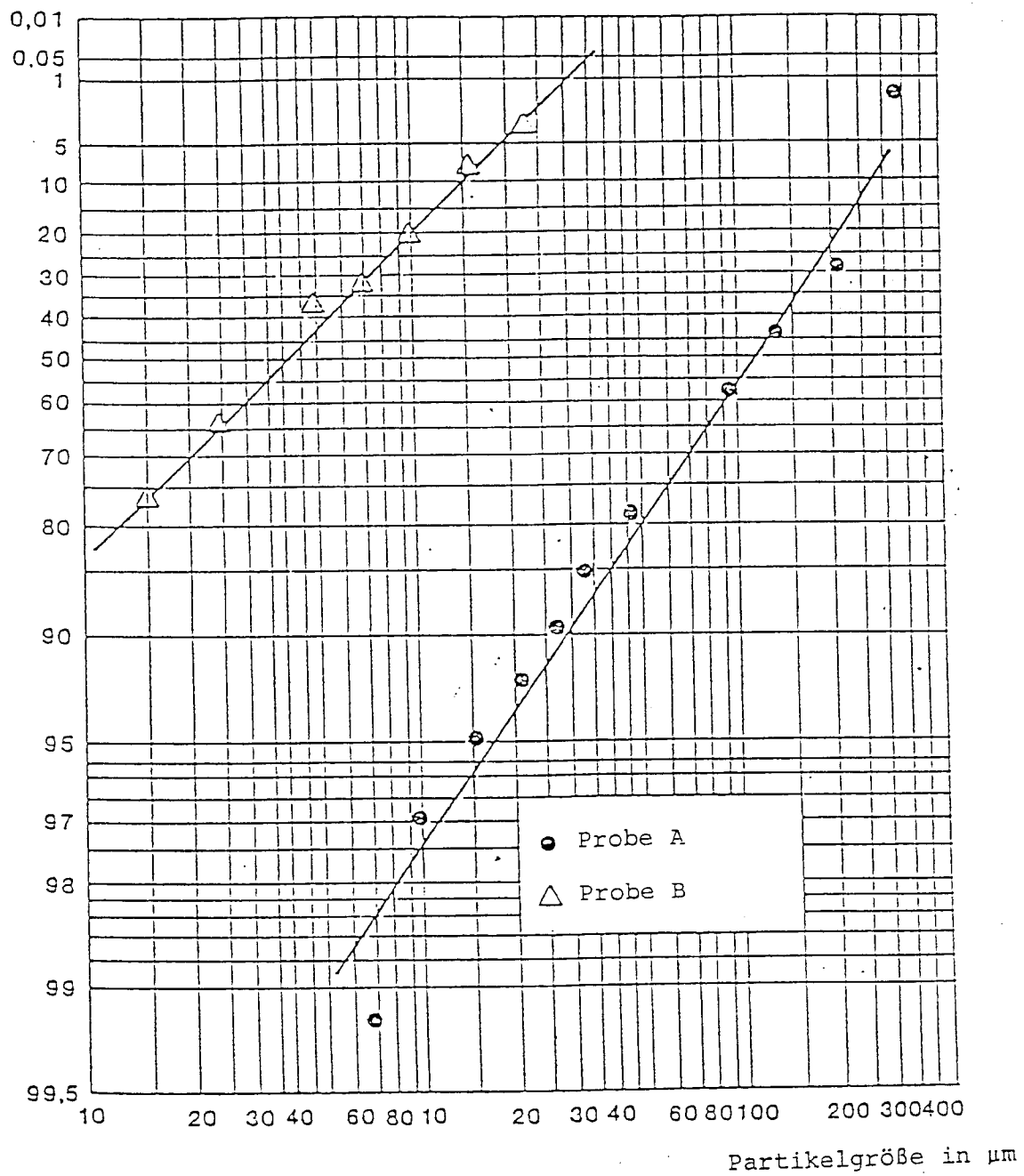


Fig. 2

Gew.-% über  $d(\mu\text{m})$

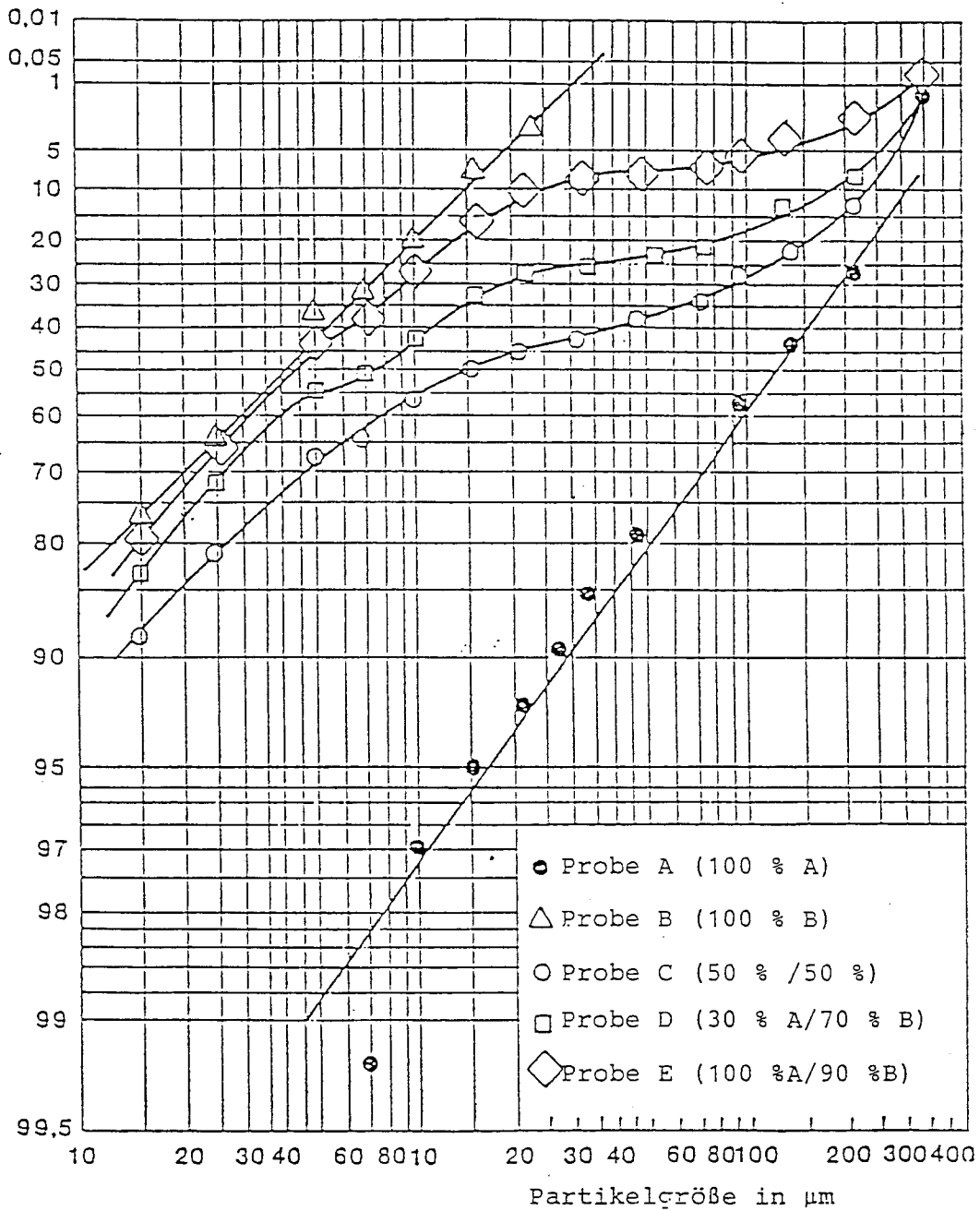
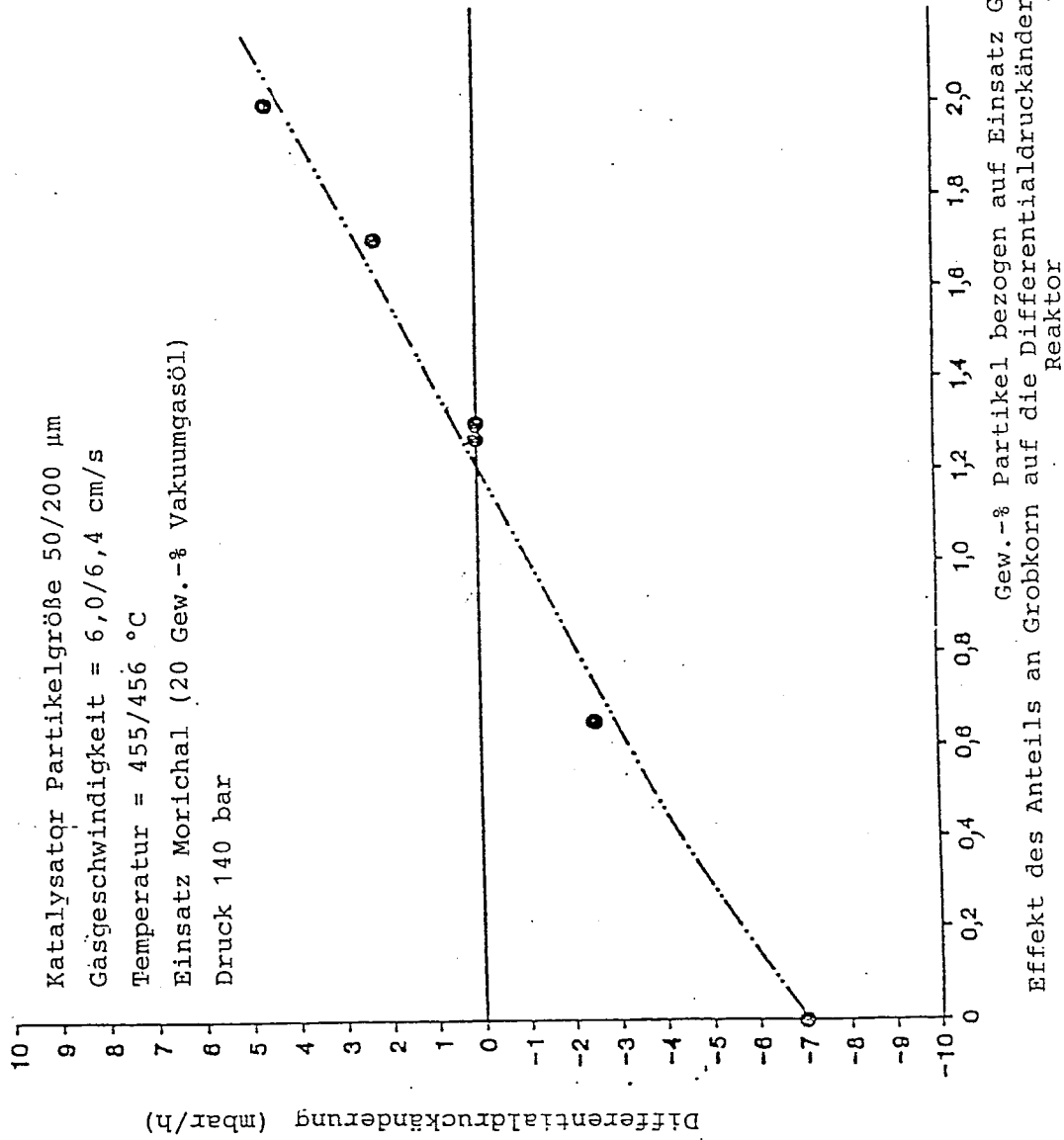


Fig. 3



FIGUR 4