



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 265 157 A1

4(51) C 10 G 1/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

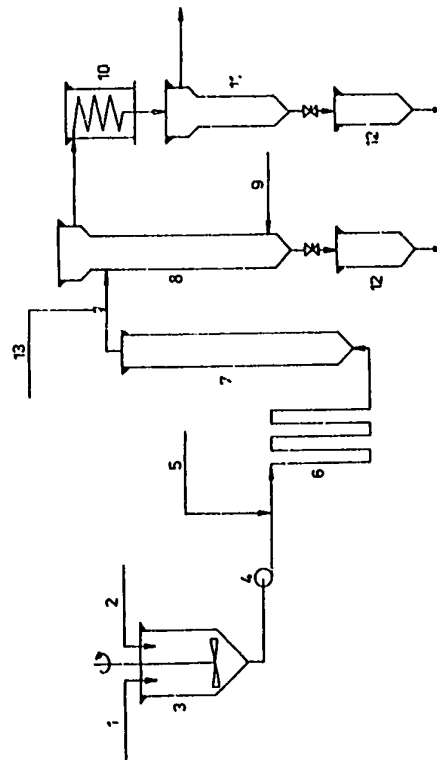
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 G / 272 707 0 (22) 23.01.85 (44) 22.02.89

(71) Brennstoffinstitut Freiberg, Halsbrücker Straße 34, Freiberg, 9200, DD
 (72) Eidner, Dieter, Dr. Dipl.-Ing.; Mehnert, Eberhard, Dr. rer. nat.; Knauf, Günther, Dr.-Ing.; Teubel, Johannes, Prof. Dr. rer. nat.; Schmiere, Helmut, Doz. Dr. sc. nat.; Räßel, Peter, Dr. rer. nat.; Brandt, Horst, Dr.-Ing.; Müller, Ulrich, Dr. rer. nat.; Högerle, Andreas, DD

(54) Verfahren zur Hydrierung von Kohle

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kohle durch Hydrierung in der Sumpffphase mit CO/H₂-Gemischen bzw. Wasserstoff. Ziel der Erfindung ist die Erhöhung der Effektivität des Hydrierprozesses bei gegebenem Hydriergasverbrauch. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu benennen, das bei gegebenem Hydriergasverbrauch eine erhöhte Flüssigproduktausbeute durch Verminderung des Anfalles an gasförmigen Kohlenwasserstoffen ermöglicht und das den Direkteinsatz von Kohlen mit erhöhtem Mineralstoffgehalt gestattet. Erfindungsgemäß erfolgt die Hydrierung der Maische zweistufig, wobei in der ersten Stufe mit CO/H₂-Gemischen im Gleichstrom und in der zweiten Stufe mit einem H₂-reichen Hydriergas im Gegenstrom und bei höherer Temperatur gearbeitet wird. Die Abführung der gas- und dampfförmigen Produkte aus beiden Stufen erfolgt gemeinsam, vorzugsweise am Kopf der zweiten Hydrierstufe. Als Vorteil ergibt sich ein minimaler Anfall an gasförmigen Kohlenwasserstoffen bei erhöhtem Ausbringen an nutzbaren Kohleölen. Fig. 1



Figur 1

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kohle (vornehmlich Braunkohle) oder kohlenstoffhaltigen Produkten durch Hydrierung im angemischten Zustand, **dadurch gekennzeichnet**,
 - daß in einer im Gleichstrom zu betreibenden Vorhydrierstufe die Einsatzkohle mit einem CO/H₂-Gemisch vorzugsweise nichtkatalytisch umgesetzt wird;
 - daß in einer nachgeschalteten, im Gegenstrom betriebenen zweiten Hydrierstufe die primär entstandenen hochsiedenden Flüssigprodukte einschließlich verbliebener Restkohle mit Wasserstoff (oder einem gegenüber der Vorhydrierstufe mit Wasserstoff angereicherten Hydriergas) katalytisch umgesetzt werden;
 - daß die Prozeßtemperatur der zweiten Hydrierstufe im Bereich der Reaktionszone 20 bis 120 K (vorzugsweise um 30 bis 80 K) höher liegt als im Fall der Vorhydrierstufe;
 - daß die gas- und dampfförmigen Produkte aus beiden Hydrierstufen gemeinsam abgeführt werden, und zwar vornehmlich aus dem Oberteil der zweiten Hydrierstufe.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der im Maischöl suspendierte Sumpffhasenkatalysator vorzugsweise hinter der Vorhydrierstufe zugegeben wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß zusätzlich oder alternativ zum Sumpffhasenkatalysator ein gasförmiger Katalysator im Bereich des Maischeaustrages der zweiten Hydrierstufe zugegeben wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine teilentwässerte Kohle mit Restwassergehalten zwischen 10 und 40 Ma.-% eingesetzt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kohle (vornehmlich Braunkohle) oder kohlenstoffhaltigen Produkten durch Hydrierung mit CO/H₂-Gemischen bzw. Wasserstoff im angemischten Zustand.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Kohle und kohlenstoffhaltige Produkte sind mit CO/H₂-Gemischen bzw. Wasserstoff bei erhöhten Drücken und Temperaturen in der Sumpffphase hydrierbar.

Der Einsatz von CO/H₂O-Gemischen erfolgt vornehmlich zur nichtkatalytischen Hydrierung von Braunkohlen. Als Reaktionsprodukt entstehen überwiegend hochsiedende Produkte.

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

Der Anteil des Sumpffhasenkatalysators liegt bei der katalytischen Hydrierung üblicherweise im Bereich von 5 bis 9 Ma.-% (bezogen auf Reinkohle). Da dieser Katalysator in der Regel nach erfolgter Hydrierung verworfen wird, stellt er eine erhebliche Kostenbelastung des Verfahrens dar. Nachteilig wirkt sich ferner aus, daß er bei einer nachfolgenden Destillation den Feststoffanteil im flüssig auszutragenden Sumpfprodukt um etwa 50... 100% erhöht und damit die zur Gewährleistung des kontinuierlichen Ausspeisevorganges erforderlichen Flüssigproduktenanteile zusätzlich bindet. Diese gehen als Prozeßausbeute verloren. Der genannte Umstand begrenzt von vornherein den zulässigen Mineralstoffanteil der Einsatzkohle. Als Folge erhöhter Katalysatoranteile im Destillationssumpf (neben Asche und Restkohle) verringert sich für den Fall einer Einsatzkohle mit 8,0 Ma.-% Asche, einem Restkohleanteil von 5 Ma.-% und einem Gewinn an Flüssigprodukt von 60 Ma.-% die Destillatausbeute in folgender Weise (jeweils bezogen auf Reinkohle):

Katalysatoranteil [Ma.-%]	Destillatausbeute [Ma.-%]
3	44
5	42
7	40
9	38

Die nichtkatalytische Hydrierung mit CO/H₂-Gemischen läßt sich als zweistufige Reaktion interpretieren:

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

Der erste Reaktionsschritt läuft im Fall sauerstoffreicher Braunkohlen ohne Katalysatorzusatz rasch ab. Der zweite Reaktionsschritt erfordert den Zusatz eines Katalysators. Da bisher bei Einsatz von CO/H₂-Gemischen generell ohne Katalysator gefahren wurde, beschränkte sich das Verfahrensprinzip auf eine depolymerisierende Verflüssigung der Einsatzkohle mit einer gegenüber der katalytischen Verfahrensweise stark verminderten Wasserstoffaufnahme.

In der technologischen Gestaltung erfolgt sowohl beim katalytischen als auch beim nichtkatalytischen Verfahrensprinzip die Hydrierung der Kohle bzw. der kohlenhaltigen Produkte im Gleichstrom, wobei oft mehrere Reaktoren hintereinander angeordnet sind. Der Hauptnachteil dieser Verfahrensweise ist, daß die in den ersten Reaktoren gebildeten flüssigen Kohlenwasserstoffe in den nachgeschalteten Reaktoren weiter den Bedingungen der hydrierenden Spaltung unterliegen und somit in einem hohen Maße bis zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wie Methan, Äthan, Propan und Butan, umgesetzt werden. Es wurde deshalb bereits vorgeschlagen (DE 3031477), daß zwischen den Reaktionsräumen aus dem dort vorliegenden Hydrierzwischenprodukt ein Teil der Gase und Dämpfe abgetrennt und das verbleibende Reaktprodukt dem nachgeschalteten Reaktionsraum zugeführt wird. Der Nachteil dieser Lösung besteht darin, daß zwischen den Reaktoren ein zusätzlicher Heißabscheider mit je einem geregelten Abgang für die gas- und dampfförmigen Produkte und die feststoffhaltige Flüssigkeit oder eine spezielle Ausführung des Reaktorkopfes mit ebenfalls diesen geregelten Abgängen erforderlich ist. Außerdem sind unter Beachtung des Problems der Rückvermischung durch eine weitere Vorrichtung die erneute Zugabe und Vermischung mit Hydrierfrischgas erforderlich. Ein weiterer Vorschlag (DE 2737337) beinhaltet neben der Trennung der gas- und dampfförmigen Produkte von den Flüssigprodukten nach der ersten Verflüssigungsstufe die destillative Aufarbeitung der Flüssigprodukte unter Erzeugung eines Destillates und eines Rückstandes und den Einsatz des Destillationsrückstandes gemeinsam mit Hydriergas in einer weiteren Hydrierstufe. Der Nachteil dieser Lösungen besteht in dem hohen apparativen und energetischen Aufwand, der durch die Entspannung, Destillation und erneute Druckerhöhung bedingt ist.

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

Bekannt ist weiterhin die Intensivierung der Trennung zwischen den gas- und dampfförmigen Produkten und dem Feststoff-Flüssigkeits-Gemisch in einem Stripper durch die Gegenstromführung von Hydrierprodukt und einem wasserstoffhaltigen Gas (DE 2748706).

In diesem Stripper können bei ausreichender Aufenthaltszeit auch noch Hydrierreaktionen ablaufen. Dazu wird der Einbau von Prallblechen oder Füllkörpern in den Stripper vorgeschlagen. Solche Einbauten sind jedoch bei dem Feststoffgehalt des Hydrierproduktes als sehr problematisch einzuschätzen.

Weiterhin wird der Anteil der noch stattfindenden Hydrierreaktionen dadurch begrenzt, daß bei hohen Temperaturen ohne erhöhte Bildung von Koks und bei niedrigen Temperaturen eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit vorliegt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Erhöhung der Effektivität des Hydrierprozesses bei gegebenem Hydriergasverbrauch

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu benennen, das bei gegebenem Hydriergasverbrauch eine erhöhte Flüssigproduktausbeute durch Verminderung des Anfalles an gasförmigen Kohlenwasserstoffen ermöglicht und das den Direkteinsatz von Kohlen mit erhöhtem Mineralstoffgehalt gestattet.

Es wurde bisher nicht erkannt, daß die Einbußen an Flüssigprodukten bei der katalytischen Hydrierung von Kohlen (vornehmlich Braunkohle) oder kohlenstoffhaltigen Produkten, nämlich

- erhöhter Anfall unerwünschter gasförmiger Kohlenwasserstoffe,
- erhöhter Verlust an höher siedenden Flüssigprodukten im Sumpfprodukt der Destillation

wirkungsvoll durch die Vorschaltung einer nicht katalytischen Vorhydrierstufe mit Zwischenbezug der primär entstandenen verdampfbaren Flüssigprodukte vermindert werden können. Gleichzeitig werden durch eine entsprechende Kombination der Reaktoren die Vorzüge der Gegenstromfahrweise beim Hydrierprozeß wirksam gemacht.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

- Die Hydrierung der angemischten Kohle oder kohlenstoffhaltigen Substanz erfolgt zweistufig mit unterschiedlichen Gasqualitäten, wobei die erste Stufe (Vorhydrierstufe) im Gleichstrom mit einem CO/H₂-Gemisch, die zweite Stufe mit Wasserstoff (oder einem gegenüber der Vorhydrierstufe mit Wasserstoff angereicherten Hydriergas) im Gegenstrom betrieben wird.
- Die Prozeßtemperatur der zweiten Hydrierstufe liegt im Bereich der Reaktionszone um 20 bis 120K (vorzugsweise um 30 bis 80K) höher als im Fall der Vorhydrierstufe.
- Das Hydriergas der zweiten Stufe wird mit einer Temperatur zugeführt, die unterhalb der Maischeaustrittstemperatur liegt.
- Die Abführung der gas- und dampfförmigen Produkte aus beiden Stufen erfolgt gemeinsam, vorzugsweise am Kopf der zweiten Hydrierstufe.
- Der erforderliche Katalysator wird vorzugsweise erst hinter der Vorhydrierstufe zugesetzt. Im Fall eines festen Katalysators erfolgt die Zuführung in angemischter Form. Alternativ oder zusätzlich ist die Zuführung eines gasförmigen Katalysators im Bereich des Maischeaustrages der zweiten Hydrierstufe möglich.

Die erfindungsgemäß benannten Verfahrensmerkmale führen zu folgenden Vorteilen:

- Durch den Abbau der reaktivsten Kohlenanteile in einer vorgeschalteten Hydrierstufe wird der reaktionsbedingte Temperaturanstieg in einer zweiten Hydrierstufe begrenzt. Damit verlagert sich im Fall einer Gegenstromfahrweise das Temperaturmaximum aus der Reaktormitte in den Bereich des Reaktorkopfes. Die zweistufige Fahrweise ermöglicht damit in Verbindung mit dem erfindungsgemäß benannten Temperaturregime den Einsatz der Gegenstromfahrweise ohne den Nachteil einer Kondensation und Rückführung der entstandenen Flüssigprodukte in die Reaktionszone. Daraus resultiert neben apparativen und wärmetechnischen Vorteilen im Betrieb der Wärmetauscher eine Minimierung der Entstehung von C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffen zugunsten der Flüssigproduktausbeute.
- Die in der Vorhydrierstufe gebildeten, unter Prozeßbedingungen verdampfbaren Kohlenwasserstoffe werden ohne zusätzlichen Aufwand aus dem Hydrierprodukt abgetrennt, womit eine weitere spaltende Hydrierung vermieden wird. Der Ballastgasanteil im Hydriergas der zweiten Hydrierstufe, vornehmlich bestehend aus Kohlendioxid und Wasserdampf, wird gesenkt. Dadurch wird der Einsatz teilgetrockneter Kohlen mit Restwassergehalten zwischen 10 und 40 Ma.-% möglich, die im Rahmen der Vorhydrierstufe vollständig entwässert werden. Der Anfall gas- und dampfförmiger C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffe liegt im Fall der nichtkatalytischen Hydrierung mittels CO/H₂-Hydriergas von vornherein sehr niedrig. Darüber hinaus wird bei Einsatz hochsiedender Anmischöle der Zusatz einer leichtviskosen, im Prozeß verdampfenden Maischölkomponekte möglich, wodurch der bei niedrigen Temperaturen ablaufende Einspeisevorgang erleichtert und die Maischöstabilität unter Prozeßtemperaturen verbessert werden.
- Die erforderliche Katalysatormenge wird vermindert, da die Zuführung erst nach Entfernung der verdampfbaren Primärprodukte erfolgt. In gleicher Richtung wirkt die ballastfreie Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes in der zweiten Hydrierstufe. Es wird mit einer Senkung der notwendigen Katalysatorzugabe um 40 bis 50% gegenüber bisher üblichen Katalysatordosierungen gerechnet. Damit vermindert sich der technologisch bedingte Flüssigproduktverlust bei der Ausspeisung des Destillationssumpfes. Es wird der Einsatz von Kohlen mit erhöhtem Mineralstoffanteil möglich.
- Die gleichzeitige Nutzung der zweiten Hydrierstufe als Heißabscheider und Stripper vermindert den apparativen Aufwand.

Ausführungsbeispiel

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

Vorgetrocknete Einsatzkohle mit einem Restwassergehalt von 20 Ma.-% (1) und Maischöl (2) werden in einer Kugelmühle gemischt, zerkleinert und nach Zwischenspeicherung in einem Maischebehälter (3) mittels Maischepumpe (4) in das Reaktionssystem (Prozeßdruck: 30 MPa) eingebracht. Nach Zusatz des CO/H₂-haltigen Hydriergases (5)

CO-Anteil	50 Vol.-%
H ₂ -Anteil	50 Vol.-%

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

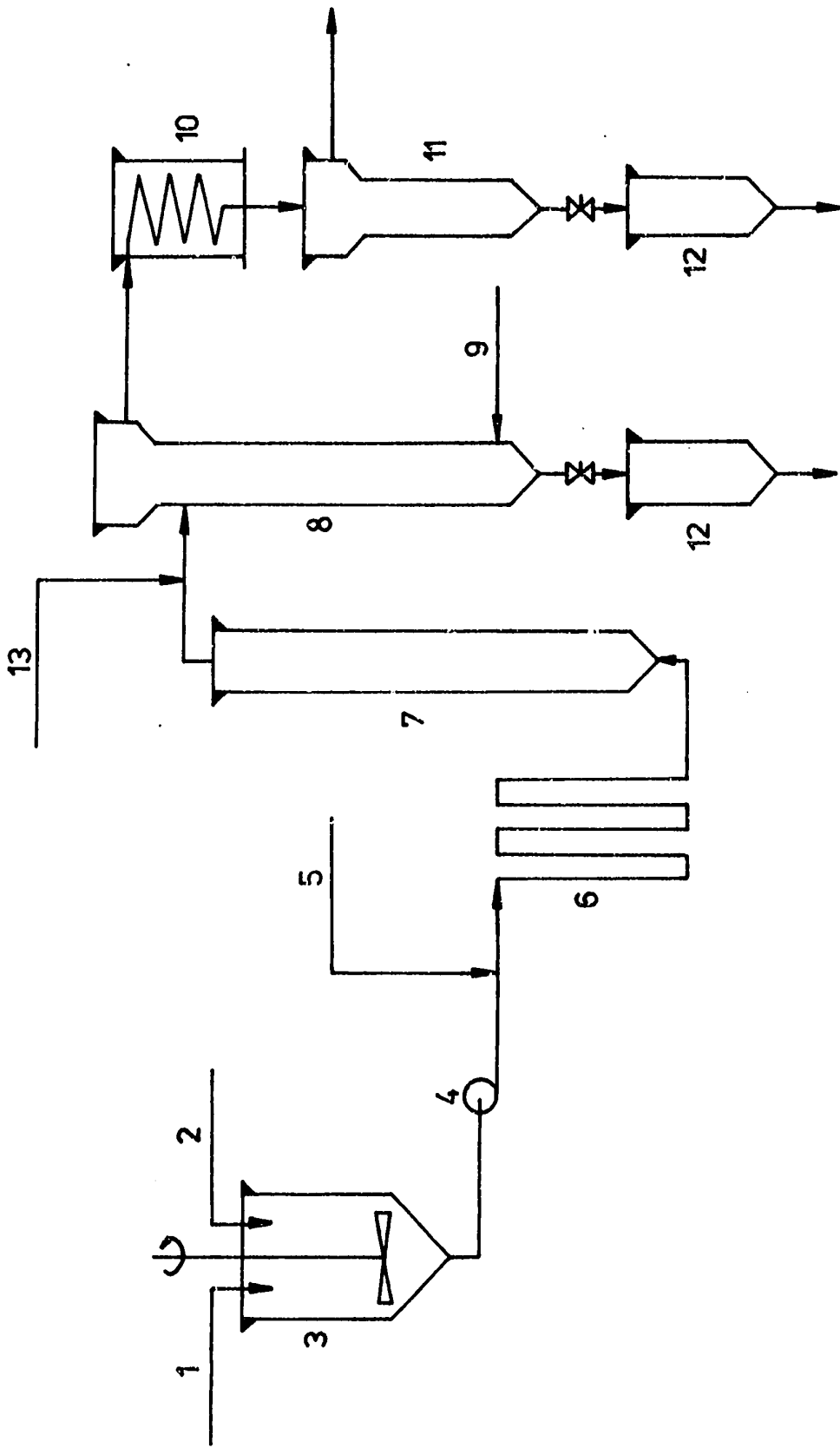
CO	39,9 Vol.-%
H ₂	42,4 Vol.-%
CO ₂	9,3 Vol.-%
CH ₄	0,7 Vol.-%
C ₂ ... C ₄	0,5 Vol.-%
H ₂ O	6,7 Vol.-%
H ₂ S	0,4 Vol.-%
N ₂	0,1 Vol.-%

Die Kopftemperatur liegt bei 415°C.

Vor Eintritt in die zweite Hydrierstufe (8) wird der im Maischöl suspendierte Katalysator zugegeben (13). Die Maischemenge ist um den in der ersten Stufe verdampfbaren Produktanteil sowie um die verdampfbaren Anteile des Maischöles vermindert. Das Hydriergas der zweiten Stufe (9) hat folgende Zusammensetzung:

CO-Anteil	8 Vol.-%
H ₂ -Anteil	91 Vol.-%
Rest (C ₁ ... C ₄ -KW, N ₂ , CO ₂)	1 Vol.-%

Die Gaseintrittstemperatur beträgt 340°C. Durch exotherme Reaktionen erfolgt eine Erwärmung der Maische auf etwa 450°C. Diese Temperatur wird im Oberteil des Reaktors erreicht. Das Hydriergas mit den verdampfbaren Flüssigprodukten wird gemeinsam mit dem Gasstrom der 1. Stufe im Oberteil der zweiten Hydrierstufe abgezogen und dem Kaltabscheidersystem, bestehend aus Kühlung (10) und Kaltabscheider (11), zugeführt. Die Flüssigprodukte werden über die Entspannungsgefäße (12) ausgeschleust.



Figur 1