



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 068 231**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
06.04.87

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 G 1/00, C 10 G 49/00**

②① Anmeldenummer: **82105119.0**

②② Anmeldetag: **11.06.82**

⑤④ **Verfahren zur Hydrierung von Kohle, Schweröl, Bitumen und dergl.**

③① Priorität: **13.06.81 DE 3123535**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.01.83 Patentblatt 83/1

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.04.87 Patentblatt 87/15

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
FR-A-2 374 401
GB-A-892 113

⑦③ Patentinhaber: **VEBA OEL Entwicklungs-
Gesellschaft mbH, Uhlenbrockstrasse 10, D-4660
Gelsenkirchen- Buer (DE)**

⑦② Erfinder: **Graeser, Ulrich, Dr. Dipl.- Chem.,
Friedrich- Ludwig- Jahn- Strasse 5, D-4350 Haltern
(DE)**
Erfinder: **Niemann, Klaus, Dr. Dipl.- Chem.,
Walsurmermarkstrasse 92, D-4200 Oberhausen 14
(DE)**

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

EP 0 068 231 B1

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

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf die Abtrennung von Flüssigprodukten aus den Heißabscheider-Rückständen der Sumpf- oder kombinierten Sumpf- und Gasphasenhydrierung von Kohle, Schweröl, Bitumen und ähnlichen Ausgangsprodukten, wie Rückständen der Top- oder Vakuumdestillation von Rohöl.

Es ist zum Beispiel aus W. Krönig "Die katalytische Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen", Berlin/Göttingen/Heidelberg 1950 bekannt, daß Kohle, Schweröle, Bitumen sowie andere Rückstände sich in leicht siedende Kohlenwasserstoffgemische umwandeln lassen, indem man sie mit Wasserstoff und Katalysator, gegebenenfalls auch mit einem aus dem Produkt stammenden Anmischöl mischt und diese Mischung beim Druck von 50 - 700 bar, vorzugsweise 100 - 325 bar in einem Erhitzer auf 200 - 500° C, vorzugsweise 350 - 450° C erhitzt. Nach Durchlaufen eines Vorheizers wird die Mischung von unten durch ein Reaktorsystem geführt, in dem bei Temperaturen zwischen 250 und 550° C, vorzugsweise 380 - 480° C Hydrocrackreaktionen ablaufen, die zu einer Spaltung großer Moleküle sowie zu deren partieller Entschwefelung, Denitrifizierung und Entoxigenierung führen.

Als Katalysatoren werden vorzugsweise Einwegkatalysatoren verwendet. Bei der Hydrierung von Kohle sind dies zum Beispiel Molybdänsäure, Zinnoxalat/Ammonchlorid, Bayermasse und Luxmasse. Für die Hydrierung von Schweröl und Bitumen werden Katalysatoren eingesetzt, die auf einem Träger, wie aktiver Kohle oder insbesondere Koks katalytisch wirksame Metallverbindungen zum Beispiel von Wolfram, Molybdän, Blei, Zinn, Chrom, Kobalt und Nickel, insbesondere von Eisen enthalten. Die Katalysatoren werden in Mengen bis 10 Gew.%, bezogen auf das Einsatzprodukt, insbesondere 1 bis 6 Gew.% eingesetzt. Als besonders wirksam haben sich Eisenverbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen in Eisensulfid übergehen, wie Eisensulfat in Mengen von 2 bis 7 Gew.% auf aktiver Kohle oder Koks erwiesen.

Vom Kopf des Reaktorsystems gelangt die Reaktionsmischung in einen Heißabscheider, von dessen Kopf gas- und dampfförmige Reaktionsprodukte, die den wesentlichen Teil der Flüssigproduktausbeute enthalten, von dessen Fuß nicht umgesetztes Einsatzmaterial, Asphaltene, Katalysator sowie ein gewisser Schwer- und Mittelölanteil als Heißabschlamm abgezogen werden. Der Heißabscheider, der auch aus einem System von mehreren in Serie geschalteten Abscheidern bestehen kann, wird bei Temperaturen betrieben, die bis zu 100° C, vorzugsweise 20 bis 40° C unterhalb der Reaktortemperatur liegen.

In FR-A-23 74 401 ist beschrieben, bei einem Verfahren zur Umwandlung eines Festbrennstoffes in einen Flüssigbrennstoff, bei

dem eine Mischung aus Festbrennstoffteilchen und Lösungsmittel hergestellt wird, die Mischung bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur zu erhitzen und den flüssigen Teil des Abstroms der Heizzone in eine Strippzone einzugeben. Hierbei wird ein Wasserstoffgas enthaltendes Gas als Strippmittel im Gegenstromkontakt zu dem gesamten flüssigen Reaktionsprodukt angewendet.

Die am Kopf des Heißabscheiders abgezogenen gas- bzw. dampfförmigen Produkte werden entweder in einem Kaltentspannungssystem abgeregelt und der weiteren Verarbeitung zugeführt, oder unter Reaktionsdruck auf kurzem Weg von oben in ein System von Reaktoren geleitet, in denen die gas- bzw. dampfförmigen Produkte an Festbettkatalysatoren weiterentschwefelt, denitrifiziert, entoxigeniert sowie gespalten werden (vgl. W. Urban "Erdölverarbeitung in der Scholvenner 300 at-Kombi-Hydrierkammer" in Erdöl und Kohle, 8 (1955), S. 780 - 782). Auch die Produkte dieser "Kombi-Hydrierung" werden über ein Kaltabscheidersystem abgeregelt und der Weiterverarbeitung zugeführt.

Es ist bekannt, das am Fuße des Heißabscheiders abgezogene Produkt zur Erhöhung der Flüssigproduktausbeute zu nutzen, indem dieses Produkt einer Vakuumdestillation bzw. einer Schwelung unterworfen wird. Es kann auch teilweise in den Sumpfphasenreaktor zurückgeführt werden. Diese Rückführung hat den Nachteil, daß der Asphaltenspiegel im Reaktor ansteigt, wodurch die Verkokungsneigung des Reaktionsgutes größer wird. Destillation bzw. Schwelung sind wegen der speziellen Art der Abschlämme schwer zu beherrschen und ermöglichen zum Teil auch aus prinzipiellen Gründen - Schwelung - eine nur begrenzte Flüssigproduktausbeute.

Erfindungsgemäß wird die Flüssigproduktausbeute der Sumpf- bzw. kombinierten Sumpf- und Gasphasehydrierung dadurch erhöht, daß vom Fußprodukt des Heißabscheiders ein Teil der flüssigen Bestandteile mit Hilfe von Prozeßgasen abgetrennt, gestrippt wird. Hierfür wird das Prozeßgas bei Temperaturen zwischen 20 und 300° C, vorzugsweise 50 bis 200° C und einem Druck zwischen 10 und 300 bar, vorzugsweise 50 bis 200 bar durch das Produkt geleitet. Als Strippgas kann jedes im Verfahren anfallende Gas, vorzugsweise eine durch Waschen aus dem Prozeßgas angereicherte, Methan, Ethan, Propan, Butane und Pentane, insbesondere hohe Gehalte an Propan, Buten und/oder Pentan enthaltende Fraktion verwendet werden.

Die Behandlung des Heißabschlammes mit den Prozeßgasen erfolgt zweckmäßig kontinuierlich dadurch, daß ein mit dem Heißabscheidersystem gekoppelter Druckbehälter von oben mit dem Heißabschlamm und von unten mit den Prozeßgasen beschickt wird. Das Gewichtsverhältnis Heißabschlamm : Prozeßgas beträgt 1 : 10, vorzugsweise 1 : 3, der Durchsatz

0,2 bis 2,0 m³, vorzugsweise 0,3 bis 0,6 m³
Abschlamm pro m³ Druckbehälter-Volumen und
pro Stunde.

Das Strippgas kann von den mitgeführten
Bestandteilen des Hydrierrückstandes durch
Druckminderung auf 100 bis 1 bar, vorzugsweise
70 bis 30 bar oder Temperaturerhöhung um 20 bis
150° C, vorzugsweise 50 bis 100° C bzw. eine
Kombination beider Maßnahmen, zum Beispiel
eine Temperaturerhöhung um 20 bis 70° C bei
einer Druckminderung auf 100 bis 50 bar befreit
werden. Die Flüssigprodukte werden nach
Aufwärmung im Gasphasereaktor raffiniert bzw.
gespalten; im Falle der Kohlehydrierung dienen
sie als asphaltenfreie Anmischölkomponekte.
Das Strippgas kann nach Druckerhöhung mittels
eines Kompressors oder eines Gebläses bzw.
nach Kühlung erneut zur Abtrennung verwendet
werden.

Der feststoffhaltige, an Metallen und
Asphaltenen angereicherte Rückstand der
Behandlung Heißabschlammes mit den
Prozeßgasen wird durch den Gasdruck über ein
Schleusensystem aus dem Prozeß entfernt und
kann einer Vergasung zugeführt werden, um so
den Wasserstoffbedarf des Hydrierprozesses
abzudecken.

Beispiel

In einem senkrecht stehenden Rohrreaktor von
4,5 l Inhalt wurden 4,0 kg/h eines Rückstandes
der Vakuumdestillation von Arabian-Light-Rohöl
mit 2 Nm³/h Wasserstoff bei 450° C und 280 bar
hydriert. Dem Vakuumrückstand waren 5 Gew. %
eines feinteiligen Koks zugesetzt, auf den 50 g
FeSO₄/kg Koks aufgetragen waren. Von dem am
Kopf des Reaktors abgeführten Hydrierprodukt
wurden in einem bei 420° C gefahrenen
Heißabscheider 1,6 kg/h Heißabschlamm
abgezogen.

Dieser Heißabschlamm wurde in einem
nachgeschalteten, mit Einbauten zur Gas- und
Flüssigkeitsverteilung versehenen Behälter von 5
l Inhalt bei 200 bar und 150° C mit 4,8 kg/h einer
Propan-Butan-Mischung (Propan : Butan-
Gewichtsverhältnis 3 : 2) behandelt. Das
gasförmige Produkt wurde auf 40 bar entspannt,
wobei sich 0,9 kg/h eines Flüssigproduktes mit
einem Siedeende von 520° C abschied. Das
Produkt war frei von Asphaltenen und Metallen,
sein H/C-Verhältnis betrug 1,3; der Gehalt an
Schwefel lag bei 1,5 Gew. %.

Im Rückstand waren die Feststoffe auf 28
Gew. % angereichert; der Rückstand enthielt alle
Metalle, die mit dem Öl und dem
Einwegkatalysator in den Prozeß eingetragen
worden waren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung von Kohle,
Schweröl, Bitumen oder dergl. bei Temperaturen
zwischen 250 und 550° C, vorzugsweise zwischen
380 und 480° C und Drücken zwischen 50 und 700
bar, vorzugsweise zwischen 100 und 325 bar, bei
dem die Reaktionsmischung vom Kopf des
Reaktorsystems in einen Heißabscheider geführt
wird, aus welchem die gas- und dampfförmigen
Reaktionsprodukte von dem auch einen gewissen
Schwer- und Mittelölanteil enthaltenden
Heißabschlamm abgetrennt werden,
Abscheidung des Heißabschlammes bei
Temperaturen bis zu 100° C, vorzugsweise 20 bis
40° C unterhalb der Hydriertemperatur, dadurch
gekennzeichnet, daß der Heißabschlamm bei
Temperaturen zwischen 20 und 300° C und einem
Druck zwischen 10 und 300 bar mit Prozeßgasen
gestrippt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß als Prozeßgas ein Methan,
Ethan, Propan, Butane und Pentane enthaltendes
Gas eingesetzt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2,
dadurch gekennzeichnet, daß das Strippen bei
Temperaturen zwischen 50 und 200° C
vorgenommen wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß das Strippen bei
Drücken zwischen 50 und 200 bar vorgenommen
wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß das Strippgas
durch eine Verminderung des Druckes auf 100 bis
1, vorzugsweise auf 70 bis 30 bar von den aus
dem Heißabschlamm mitgeführten Produkten
befreit wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß das Strippgas
durch eine Erhöhung der Temperatur um 20 bis
150° C, vorzugsweise um 50 bis 100° C von den aus
dem Heißabschlamm entfernten Produkten
befreit wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 und 6, dadurch
gekennzeichnet, daß das Strippgas durch eine
Erhöhung der Temperatur um 20 bis 70° C und
eine Verminderung des Druckes auf 100 bis 50
bar von den aus dem Heißabschlamm entfernten
Produkten befreit wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß das Strippgas
durch Erhöhung seines Druckes und/oder
Absenkung seiner Temperatur zur erneuten
Trennung wiederverwendbar gemacht wird.

Claims

1. Process for the hydrogenation of coal, heavy
oil, bitumen or the like at temperatures between
250 and 550° C, preferably between 380 and 480° C
and under pressures between 50 and 700 bar,
preferably between 100 and 325 bar, wherein the

reagent mixture is passed from the top of the reactor system to a hot separator, where the gaseous and vaporous reaction products are separated from the hot sludge which also contains certain proportions of heavy oil and middle oil, and the hot sludge is separated off at temperatures which are up to 100° C, preferably 20 to 40° C, below the hydrogenation temperature, characterized in that the hot sludge is stripped with process gases at temperatures between 20 and 300° C and under a pressure between 10 and 300 bar.

2. Process according to Claim 1, characterized in that a gas containing methane, ethane, propane, butanes and pentanes is used as the process gas.

3. Process according to one of Claims 1 to 2, characterized in that stripping is carried out at temperatures between 50 and 200° C.

4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterized in that stripping is carried out under pressures between 50 and 200 bar.

5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the stripping gas is freed of the products, entrained from the hot sludge, by reducing the pressure to 100 to 1, preferably to 70 to 30 bar.

6. Process according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the stripping gas is freed of the products, removed from the hot sludge, by increasing the temperature by 20 to 150° C, preferably by 50 to 100° C.

7. Process according to Claims 5 and 6, characterized in that the stripping gas is freed of the products, removed from the hot sludge, by increasing the temperature by 20 to 70° C and reducing the pressure to 100 to 50 bar.

8. Process according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the stripping gas is rendered suitable for reuse in further separation by increasing its pressure and/or lowering its temperature.

Revendications

1°) Procédé pour l'hydrogénation de charbon, huile lourde, bitume ou similaire, à des températures comprises entre 250 et 550° C, de préférence entre 380 et 480° C, et à des pressions comprises entre 50 et 700 bars, de préférence entre 100 et 325 bars, dans lequel le mélange réactionnel est amené, de la tête du système réacteur, dans un séparateur à chaud, à partir duquel les produits de réaction, sous forme de gaz et de vapeur, sont séparés de la boue résiduelle du séparateur à chaud, contenant également une certaine fraction d'huiles lourdes et moyennes, la séparation de la boue du séparateur à chaud à des températures de jusqu'à 100° C, de préférence de 20-40° C inférieures à la température d'hydrogénation, caractérisé en ce que la boue provenant du séparateur à chaud est strippée par des gaz de

procédé, à des températures comprises entre 20 et 300° C et à une pression comprise entre 10 et 300 bars.

2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme gaz de procédé un gaz contenant du méthane, de l'éthane, du propane, des butanes et des pentanes.

3°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on effectue le stripage à des températures comprises entre 50 et 200° C.

4°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on effectue le stripage à des pressions comprises entre 50 et 200 bars.

5°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le gaz de stripage est libéré des produits entraînés provenant de la boue de séparateur à chaud, par diminution de la pression à 100-1, de préférence à 70-30 bars.

6°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le gaz de stripage est libéré des produits éliminés hors de la boue de séparateur à chaud, par une élévation de la température de 20-150° C, de préférence de 50-100° C.

7°) Procédé selon la revendication 5 et la revendication 6, caractérisé en ce que le gaz de stripage est libéré des produits éliminés hors de la boue de séparateur à chaud, par une élévation de la température de 20-70° C et une diminution de la pression à 100-50 bars.

8°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le gaz de stripage est rendu réutilisable pour la nouvelle séparation, par élévation de sa pression et/ou diminution de sa température.