

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 156 186

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

		Int. Cl. ³
(11)	156 186	(44) 04.08.82
(21)	AP C 10 G / 227 458 1	(22) 05.02.81
(31)	118.859	(32) 05.02.80
		(33) US
		3(51) C 10 G 1/06

(71) siehe (73)

(72) Tsai, Shirley C.; Mc Ilvried, III, Howard G., US

(73) Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, US

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Umwandlung von Kohle

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von Kohle in ein flüssiges Brennstoffezeugnis. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens, mit dessen Hilfe eine vergrößerte Solvataion der Kohlebeschickung und verbesserte Ausbeuten an dem flüssigen Produkt erzielt werden. Erfindungsgemäß wird die Rohkohle mit einem Lösungsmittel in Berührung gebracht, welches aus einem Gemisch von „OHP“ (Oktahydrophenanthren und dessen Alkylhomologen; Oktahydroanthrazen und dessen Alkylhomologen) und „THP“ (Tetrahydrophenanthren und dessen Alkylhomologen; Tetrahydroanthrazen und dessen Alkylhomologen) besteht und das Verhältnis OHP/THP größer als 0,4 ist, wobei OHP in einer Menge von wenigstens 5 Masseprozent auf der Basis der Gesamtmasse des Lösungsmittels vorhanden ist. Das gewünschte Verhältnis von OHP/THP wird durch eine katalytische Hydrierung eines Kohle-Destillat-Flüssigkeitsstromes erzielt. Durch die Vergrößerung des OHP/THP-Verhältnisses auf einen Wert größer als 1 kann die Menge an verbrauchtem Wasserstoff in dem Prozeß in signifikanter Weise reduziert werden.

Berlin, den 1. 7. 1981

AP C 10 G/227 458/1

58 692 18

227458 1 -1-

Verfahren zur Umwandlung von Kohle

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren für die Gewinnung eines kohlenwasserstoffhaltigen flüssigen Brennstoffes aus einer aschehaltigen Rohkohle unter Verwendung eines flüssigen Lösungsmittels und auf das bei einem solchen System verwendete hydroaromatische Lösungsmittel.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Kohle-Solvatations/Verflüssigungs-Verfahren sind gut bekannt. Dabei wird eine aschehaltige Rohkohle mit einem Lösungsmittel in Berührung gebracht, welches Wasserstoffdonatorverbindungen enthält, um zu flüssigen Brennstoffen zu gelangen. Bei solchen Verfahren wird der wertvolle flüssige Brennstoff durch Depolymerisation der Kohle gewonnen. Die Depolymerisation geschieht über verschiedene Reaktionen, wie etwa durch die Entfernung von Heteroatomen einschließlich des Schwefels und des Sauerstoffes und durch thermisches Aufspalten der Kohle zwecks Bildung freier Radikale. Die freien Radikale werden durch die Abgabe von Wasserstoff aus den Lösungsmittel-Wasserstoffdonatorverbindungen an die freien Radikale an einer Repolymerisierung gehindert. Dadurch werden sie in einen Endzustand versetzt und somit stabilisiert..

Verschiedene hydroaromatische Verbindungen sind als Wasserstoffdonatoren in dem Lösungsmittel einschließlich teilweise hydrierter Naphthaline, Azenaphthaline, Anthrazene, Phenanthrene und dgl. vorgeschlagen worden. Das US-Patent

1. 7. 1981

AP C 10 G/ 227 458/1

58 692 18

227458 1 - 2 -

Nr. 4 048 054 beschreibt verschiedene hydroaromatische Verbindungen einschließlich der Di-, Tetra- und Oktahydroanthrazene als Möglichkeiten, die wenigstens 50 Masseprozent des Wasserstoffdonatorlösungsmittels bilden, während das US-Patent Nr. 3 867 275 vorzugsweise Dihydrophenanthren, Dihydroanthrazen und Tetrahydroanthrazen erwähnt. Curran und andere beschreiben in "I & EC Process Design and Development", Band 6, Nr. 2, vom April 1967, Seiten 166-173 (Tabelle IV auf Seite 168), das Dihydrophenanthren als einen sogar noch besseren Wasserstoffdonator als Tetralin (Tetrahydronaphthalin). Diese Verbindung wird als eine der besten Wasserstoffdonatoren angesehen. Sie beschreiben aber des weiteren, daß das vollgesättigte Perhydrophenanthren als die schlechteste Verbindung als Wasserstoffdonator von den untersuchten Verbindungen anzusehen war.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Kohle-Solvatations/Verflüssigungs-Verfahrens, mit dessen Hilfe eine vergrößerte Solvatation der Kohlebeschickung und verbesserte Ausbeuten an dem flüssigen Produkt erzielt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Lösungsmittel aufzufinden, mit dem eine verbesserte Solvation der Kohlebeschickung und eine bessere Ausbeute an flüssigem Produkt erzielt werden kann.

1. 7. 1981

AP C 10 G/227 458/1

58 692 18

227458 1

3
- 2a -

Es ist nun festgestellt worden, daß eine verbesserte Solvation der zugeführten Kohle und verbesserte Ausbeuten an der Destillatflüssigkeit erzielt werden können, indem eine aschehaltige Rohkohle mit einem oktahydrophenanthrenangereicherten Lösungsmittel unter vorzugsweiser Ableitung aus Kohleflüssigkeiten in einem flüssigen Brennstoff umgewandelt wird. Normalerweise sind in aus Kohle gewonnenen Flüssigkeiten die Phenanthrene in einer größeren Menge anzutreffen als die Anthrazene. Die Phenanthrene und die entsprechenden Anthrazene sind jedoch normalerweise voneinander wegen der Nähe ihrer Siedepunkte nicht zu unterscheiden. So wird hier in diesem Zusammenhang die Ausdrucksweise "OHP" dazu benutzt, um Oktahydrophenanthren und dessen Alkylhomologe; Oktahydroanthrazen und dessen Alkylhomologe; oder Gemische davon zu bezeichnen. In ähnlicher Weise dient die Ausdrucksweise "THP" dazu, Tetrahydrophenanthren und dessen Alkylhomologe; Tetrahydroanthrazen und dessen Alkylhomologe; oder Gemische davon zu bezeichnen. Ebenso ist die Abkürzung "P" in dem Sinne aufzufassen, nichthydriertes Phenanthren und dessen Alkylhomologe; nichthydriertes Anthrazen und dessen Alkylhomologe; oder Gemisch davon zu bezeichnen.

227458 1 - 4 -

Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, Rohkohle mit Wasserstoff und einem Lösungsmittel, welches OHP und THP in einem Verhältnis von OHP/THP größer als 0,4 enthält, in Berührung zu bringen. Dabei bildet das OHP wenigstens 5 Masseprozent des Gesamtlösungsmittels, welches der Verflüssigungszone zugeführt wird. Überraschenderweise ist nun festgestellt worden, daß bei einem Kohle-Solvatations/Verflüssigungs-Verfahren, bei dem OHP und THP in dem bei dem Verfahren verwendeten Lösungsmittel vorhanden sind, es das stärker gesättigte OHP ist, welches als das signifikante Wasserstoffdonatormaterial in Erscheinung tritt, was sich durch eine signifikante Abnahme der OHP-Konzentration während der Verflüssigung durch eine Umwandlung in das THP dokumentiert. Gleichzeitig damit verbleibt das weniger gesättigte THP als Wasserstoffdonator relativ unwirksam und trägt zu der Wasserstoffübertragung in Gegenwart einer adäquaten Menge an OHP in keiner signifikanten Weise bei. In der Tat ist festgestellt worden, daß in Gegenwart des OHP die Konzentration des THP während der Kohlesolvatation tatsächlich zunimmt, was auf eine erhebliche Umwandlung des OHP in das THP schließen läßt, ohne dabei eine vergleichbare dehydrierende Umwandlung des THP in das P oder andere aromatische Verbindungen zu verzeichnen. Dies wird durch eine Konzentration an P veranschaulicht, welches über weniger Donatorwasserstoff verfügt als das THP, unter 10 Masseprozent, und durch das wesentliche Fehlen von DHP (Dihydrophenanthren und dessen Alkylhomologe; Dihydroanthrazen und dessen Alkylhomologe; oder Gemische davon) in dem Verflüssigungsprodukt.

Durch die Verwendung eines Lösungsmittels mit einem Gehalt sowohl an OHP als auch an THP, wobei das Verhältnis von OHP/THP größer als 0,4 ist und das OHP wenigstens 5 Masseprozent des Lösungsmittels bildet, wird die Kohlesolvatation verbessert und die Hydrokrackung mit einer sich anschließenden höheren Ausbeute an dem gewünschten flüssigen Erzeugnis vergrößert, vergleicht man dieses Verfahren mit einem solchen, bei dem ein

Lösungsmittel benutzt wird, welches kleinere Mengen an OHP und dementsprechend größere Mengen an THP enthält. Bei dem vorliegenden Verfahren wird die Wasserstoffabgabe von dem THP nicht begünstigt, so daß der Abfluß aus der Verflüssigungszone weniger als 15 Masseprozent an P enthält, beispielsweise im allgemeinen zwischen etwa 7 und etwa 15 Masseprozent und vorzugsweise zwischen etwa 5 und etwa 10 Masseprozent an P.

Das bei dem Verfahren verwendete Lösungsmittel, welches bei einem Kohle-Solvatations/Verflüssigungs-Verfahren erzeugt wird, wobei von einer nachgeschalteten katalytischen Hydrierungszone kein Gebrauch gemacht wird, enthält normalerweise OHP und THP in einem Masseverhältnis von OHP/THP beträchtlich unter 0,4, beispielsweise 0,19. Somit wird, um den OHP-Gehalt des bei dem Verfahren benutzten Lösungsmittels zu vergrößern, das betreffende Lösungsmittel einer nachfolgenden katalytischen Hydrierung unterworfen, um damit einen Teil des vorhandenen THP in OHP umzuwandeln. Zu diesem Zweck wird ein Trägerkatalysator benutzt, der sich aus Metallen der Gruppen VIB und VIII zusammensetzt. Diese Metalle liegen in Form von Oxiden und/oder Sulfiden vor. Dies geschieht in Gegenwart von Wasserstoff und unter Bedingungen, die zu einem an OHP angereicherten Lösungsmittel führen. Die Anteile an OHP und THP liegen dabei in einem Masseverhältnis größer als 0,4 und vorzugsweise größer als 1 vor, aber unterhalb 10 oder 15. Zusätzlich hat das katalytisch hydrierte Lösungsmittel wenigstens 5 Masseprozent an OHP und vorzugsweise wenigstens 10 Masseprozent an OHP aufzuweisen.

Ein bevorzugter Katalysator für die Gewinnung des OHP-angereicherten Lösungsmittels ist ein wolframhaltiger Katalysator und in bevorzugter Weise ein nickel- und wolframhaltiger Katalysator, wie etwa NiWF auf einem Träger aus Aluminiumoxid. Auch wird ganz speziell bevorzugt, Titan in den Katalysator aufzunehmen, um die Wasserstoffselektivität zu verbessern, was sich durch eine verstärkte Bewahrung eines aromatischen Segmentes in den Molekülen des hydrierten Lösungsmittels ergibt.

227458 1-⁶5-

So stellt das NiTiMoW auf Aluminiumoxid einen besonders bevorzugten Katalysator dar.

Obwohl die Wasserstoffdonatoreigenschaften des Lösungsmittels durch die Vergrößerung des Verhältnisses von OHP zu THP in dem Lösungsmittel in hohem Maße verbessert werden, ist es nicht wünschenswert, das gesamte in dem Lösungsmittel vorhandene THP in das OHP umzuwandeln, denn dies würde über einen größeren oder nichtselektiven Verbrauch an Wasserstoff und Verlust an Hydroaromaten zur Bildung von Nichtdonatorverbindungen führen, wie etwa von Perhydrophenanthrenen und Perhydroanthracenen. Demzufolge sollte, obwohl das OHP/THP-Verhältnis größer als 0,4 oder 1 in dem Lösungsmittel sein sollte, wenigstens 1 Masseprozent an THP, zum Beispiel 5-30 Masseprozent an THP und vorzugsweise 10-20 Masseprozent an THP, in dem Lösungsmittel verbleiben. Obwohl bei der katalytischen Stufe Wasserstoff verbraucht wird, um das Verhältnis von OHP zu dem THP gemäß der vorliegenden Erfindung zu vergrößern, haben wir festgestellt, daß das vergrößerte Verhältnis des OHP zu dem THP zu einer Reduzierung des Wasserstoffverbrauches bei der nichtkatalytischen Kohleverflüssigungsstufe führt, so daß es zu einer Gesamtreduzierung des Wasserstoffverbrauches bei dem Gesamtverfahren im Vergleich zu einem Verfahren kommt, bei dem die Kohlesolvatation mit einem Lösungsmittel mit einem niedrigeren OHP/THP-Verhältnis vorgenommen wird. Es war unvorhergesehen, daß die Umwandlung des THP, das als vorteilhafter Wasserstoffdonator bekannt ist, in das OHP, welches einen Wasserstoffverbrauch erfordert, zu einer Gesamteinsparung an Wasserstoff für das Gesamtverfahren führen kann. Derartige Einsparungen an Wasserstoff bieten einen signifikanten wirtschaftlichen Vorteil in Anbetracht der hohen Kosten für den Wasserstoff. Somit liefert das OHP-angereicherte Lösungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung nicht nur eine verbesserte Kohlesolvatation und eine größere Ausbeute an dem Destillationsprodukt, sondern auch einen reduzierten Gesamtwasserstoffverbrauch bei einem Kohleverflüssigungsverfahren.

227 458 1 - 7 -

Das Lösungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich Tetralin (1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin) enthalten, da dieses Material normalerweise in phenanthrenhaltigen Kohleflüssigkeiten angetroffen wird und ein ausgezeichnetes Wasserstoffdonatormaterial darstellt. Es ist jedoch festgestellt worden, daß wegen der Tendenz des Tetralins, unter den Kohleverflüssigungsverbindungen zu verdampfen und den Wasserstoffpartialdruck zu reduzieren, der Wasserstoffpartialdruck bei dem Verfahren erhöht werden kann, wenn das Tetralin durch Destillation aus dem OHP-angereicherten Lösungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung auf ein Mindestmaß reduziert oder ausgeschlossen ist. Demzufolge kann es wünschenswert sein, von einem OHP-angereicherten Lösungsmittel bei praktischem Nichtvorhandensein von Tetralin Gebrauch zu machen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert. In der beiliegenden Zeichnung zeigen:

- Fig. 1: ein schematisches Fließdiagramm für die Herstellung von kohlenwasserstoffhaltigen flüssigen Brennstoffezeugnissen aus Kohle gemäß der vorliegenden Erfindung;
- Fig. 2: einen graphischen Vergleich für das Solvatationsvermögen eines OHP-angereicherten hydrierten Lösungsmittels und eines nichthydrierten Prozeßlösungsmittels als Funktion der Wasserstoffdonatorkonzentration bei verschiedenen Temperaturen;
- Fig. 3: eine graphische Veranschaulichung der Wirkungsweise der Vergrößerung der Konzentration an OHP und T,

227458 1 8
- 7 -

während die Konzentrationen von THP in einem Lösungsmittel für die Verflüssigung von Kohle herabgesetzt wird;

Fig. 4: die Wirkungsweise der Vergrößerung der Konzentration an OHP und T, während die Konzentration an THP in einem Lösungsmittel für die Verflüssigung von Kohle herabgesetzt wird.

Wie in dem in Fig. 1 der Zeichnungen wiedergegebenen Arbeitsprozeß gezeigt wird, wird pulverisierte Rohkohle bei dem Prozeß über die Leitung 10 einem Schlammbehälter 11 zugeleitet, wo die Kohle mit einem Wasserstoffdonatorlösungsmittel vereinigt wird, das über die Leitung 12 zugeführt wird, und mit oder ohne über die Leitung 38 in den Kreislauf zurückgeführtem mineralischen Material, worüber weiter unten näher diskutiert wird, um ein entsprechendes Aufgabegut zu bilden. Bevorzugte Kohlen beinhalten bituminöse und subbituminöse Kohlen sowie Braunkohlen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung enthält das Lösungsmittel in der Leitung 12 ein Gemisch von OHP und THP in einem Verhältnis von OHP zu THP größer als 0,5 und vorzugsweise größer als 1, aber kleiner als 10 oder 15. Der OHP-Gehalt des Lösungsmittels liegt wenigstens bei 5 Masseprozent und vorzugsweise wenigstens bei etwa 10 Masseprozent auf der Basis der Gesamtmasse des Lösungsmittels. Die Gesamtkonzentration an OHP + THP + anderen Hydrophenanthrenen und Hydroanthrazenen (falls vorhanden) + P in dem Lösungsmittel liegt zwischen etwa 10 und etwa 70 Masseprozent, vorzugsweise zwischen etwa 20 und etwa 50 Masseprozent auf der Basis der Gesamtmasse des Lösungsmittels.

Der an OHP angereicherte Lösungsmittelstrom wird in vorteil-

227 458 1 - ⁹ -

hafter Weise in einem katalytischen Hydrierungsreaktor 68 erzeugt, in welchem ein Lösungsmittel mit einem Gehalt an OHP und THP in einem vorbestimmten Verhältnis von OHP zu THP durch eine regulierte katalytische Hydrierung eines aus Kohle gewonnenen Prozeßlösungsmittels aus einer Kreislauffraktion in der weiter unten beschriebenen Art und Weise hergestellt wird.

Das Aufgabegut in dem Behälter 11 wird mit Hilfe der Pumpe 14 auf den Prozeßdruck gebracht und gelangt über die Leitung 16 zusammen mit dem Kreislaufwasserstoff aus der Leitung 58 in die Vorwärmröhren 18, die sich in einem Ofen 20 befinden. Die Vorwärmröhren 18 weisen vorzugsweise ein hohes Länge/Durchmesser-Verhältnis von wenigstens 100 oder sogar von wenigstens 1000 auf, um ein plastisches Fließen mit festem Kern zu ermöglichen.

Während der Verarbeitungsstufe in dem Vorwärmer 18; 20 führt die Reaktion zwischen dem OHP-angereicherten Lösungsmittel und der Kohle zu einem Aufquellen der Kohle und einem Trennen der polymeren Kohlenwasserstoffe von den Kohlemineralien. Die maximale oder Austrittsvorwärmer-temperatur kann zwischen etwa 350 °C (662 °F) und etwa 500 °C (932 °F) liegen, vorzugsweise zwischen etwa 400 °C (752 °F) und etwa 475 °C (887 °F). Die Verweilzeit in dem Vorwärmer 18; 20 beläuft sich auf etwa 0,01 bis 0,15 Stunden.

Der aus dem Vorwärmer 18;20 ausfließende Schlamm gelangt sodann über die Leitung 22, wobei zusätzlicher Wasserstoff, falls gewünscht, durch die Leitung 23 zugefügt werden kann. Dies geschieht vor dem Lösebehälter 24. Im Anschluß an eine Verarmung an Wasserstoff und die Umwandlung von OHP in THP durch die Abgabe des Wasserstoffes an die Kohle wird das

227458 1 - 88 -

THP in dem Lösebehälter 24 mit gasförmigem Wasserstoff umgesetzt und in einem beschränkten Umfange in OHP zurückverwandelt. Gemäß einer bevorzugten Verkörperung der vorliegenden Erfindung werden die mineralischen Kohlematerialien in den Kreislauf des Verfahrens zurückgeführt, wie weiter unten näher beschrieben wird, weil nämlich die Kreislaufkohlemineralien auf katalytischem Wege die Rückverwandlung von THP in OHP in dem Lösebehälter 24 verstärken.

Die Temperatur in dem Lösebehälter 24 liegt zwischen etwa 350 °C (662 °F) und etwa 500 °C (932 °F), vorzugsweise zwischen etwa 400 °C (752 °F). Die Verweilzeit in dem Lösebehälter 24 liegt zwischen etwa 0,1 und etwa 2,5 Stunden, vorzugsweise zwischen etwa 0,15 und etwa 1,0 Stunden, und ist länger als die Verweilzeit in dem Vorwärmer 18; 20.

227458 1

^M
- 9 -

Die Raumgeschwindigkeit für den Verflüssigungsprozeß (Volumen des Schlammes je Stunde je Volumen des Verflüssigungsreaktors) kann sich im allgemeinen von 0,01 bis 8,0 und vorzugsweise von 0,5 bis 3,0 erstrecken. Das Verhältnis des Wasserstoffes zu dem Schlamm in der Verflüssigungszone kann sich im allgemeinen von 200 bis 10000 Normalkubikfuß je Barrel und vorzugsweise von 500 bis 5000 Normalkubikfuß je Barrel erstrecken (im allgemeinen 3,6 bis 180 und vorzugsweise 9 bis 90 in den Einheiten Normalkubikmeter/100L). Das Masseverhältnis des KreislaufLösungsmittels zu der Rohkohle in dem Beschickungsschlamm kann sich im allgemeinen von 0,5:1 bis 5:1 und vorzugsweise 1,0:1 bis 2,5:1 erstrecken.

Die Reaktionen während sowohl der Vorwärmer- als auch der Lösebehälterstufen laufen in Gegenwart von gasförmigem Wasserstoff ab und in beiden Verarbeitungsstufen werden die Heteroatome Schwefel und Sauerstoff aus dem solvatisierten entaschten Kohlepolymer entfernt, was zu einer Depolymerisation und Umwandlung der gelösten Kohlepolymere zu entschwefelten und desoxydierten freien Radikalen mit einer reduzierten relativen Molekülmasse führt. Die freien Radikale weisen eine Tendenz auf, in dem Prozeß zu repolymerisieren, sie werden aber gegen eine Repolymerisierung durch Aufnahme von Wasserstoff an der Stelle der freien Radikale stabilisiert. Kohlenmonoxid und Dampf können zusammen mit oder an Stelle von Wasserstoff verwendet werden, denn Kohlenmonoxid und Dampf reagieren in der Weise, indem sie Wasserstoff bilden. Der Dampf kann aus der Feuchtigkeit gewonnen werden, die sich in der Kohle befindet, oder als Wasser injiziert werden.

Der Wasserstoffpartialdruck liegt zwischen etwa 500 und etwa 4000 lbs je Zoll² (35 bis 280 kg/cm²), vorzugsweise zwischen etwa 1000 und etwa 2000 lbs je Zoll² (70 bis 140 kg/cm²).

Die Gesamtverweilzeit für die Solvatation/Verflüssigung beläuft sich auf etwa 3 Minuten bis etwa 3 Stunden, vorzugsweise auf etwa 3 Minuten bis etwa 1,5 Stunden. Wenn von einem Kreislauf der mineralischen Kohlesubstanzen Gebrauch gemacht wird, liegt die Gesamtverweilzeit zwischen etwa 0,5 und etwa 1,5 Stunden.

Der Schlamm gelangt nach dem Verlassen des Lösebehälters 24 über die Leitung 26 in die Verdampfungskammer 28. Flüssiges und gasförmiges Material wird aus der Verdampfungskammer 28 über die Leitung 30 über Kopf entfernt und gelangt von dort in die Destillationskolonne 32. Ein Schlamm, bestehend normalerweise aus fester entaschter Kohle, ungelöster Kohle und mineralischen Kohlebestandteilen (Asche), wird aus dem untersten Teil der Verdampfungskammer 28 über die Leitung 34 entfernt, und ein Teil dieses Materials kann über ein Dreiwegeventil 36 durch die Leitung 38 dem Kreislauf des Solvations/Verflüssigungs-Prozesses zurückgeführt werden, um die Hydrierungsreaktionen zu verstärken und dadurch den OHP-Gehalt in dem Verarbeitungsschlamm anzureichern. Ein Teil des aschehaltigen festen Brennstoffes oder der gesamte aschehaltige feste Brennstoff wird über die Leitung 40 dem Filter 42 zugeleitet und die abgetrennte Asche über die Leitung 44 entfernt. Das Filtrat wird von dem Filter 42 über die Leitung 46 entfernt und gelangt von dort in die Destillationskolonne 32.

Gase einschließlich des Wasserstoffes für den Kreislauf werden aus der Destillationskolonne 32 mit Hilfe der Leitung 48 über Kopf entfernt und entweder über die Leitung 50 aus dem Prozeß herausgenommen oder gelangen von dort über die Leitung 52 in den Gaswäscher 54, um Verunreinigungen abzuscheiden, wie etwa Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Wasserdampf. Diese Stoffe werden über die Leitung 56 entfernt. Hergestellt wird ein gereinigter Wasserstoffstrom für die Rückführung in den Kreislauf über die Leitung 58.

Ein flüssiges Destillationsprodukt des Prozesses wird aus der Destillationskolonne 32 über die Leitung 60 entfernt. Bei dem Verfahren werden Flüssigkeiten in ausreichender Menge produziert, die als flüssiges Brennstoffprodukt 62 abgeführt werden. Hierbei fallen noch Flüssigkeiten als Prozeßlösungsmittel für den Kreislauf an, die über die Leitung 64 für die weitere Behandlung dem Kreislauf zurückgeführt werden.

227458 1 - ^B_A -

Gemäß der vorliegenden Erfindung gelangt das an OHP verarmte Lösungsmittel in Leitung 64 zusammen mit Wasserstoff in die Hydrierungsanlage 68, der über die Leitung 70 zugeführt wird. Auf diese Weise wird das gewünschte OHP/THP-Verhältnis in dem Wasserstoffdonatorlösungsmittel erzielt.

Die Fraktion des Reaktorabflusses, von der als Kreislauflösungsmittel in Leitung 64 Gebrauch gemacht wird, weist einen Siedebereich zwischen etwa 200 °C und etwa 500 °C auf (392 °F und 932 °F), vorzugsweise zwischen etwa 280 °C und etwa 400 °C (537 °F und 752 °F).

Die Kreislauffraktion besteht sowohl aus Naphthalin, Tetralin und P als auch aus THP und OHP. Das Masseverhältnis von OHP zu dem THP ist jedoch in Leitung 64 kleiner als 0,4, zum Beispiel gleich 0,19 oder 0,22, und somit muß eine solche Fraktion einer katalytischen Hydrierung in der Anlage 68 unter Bedingungen unterworfen werden, um zu dem gewünschten OHP/THP-Verhältnis zu gelangen.

Die Hydrierungsanlage 68 enthält einen geeigneten Hydrierungskatalysator, bestehend aus einem Trägerkatalysator auf der Basis von Metallen der Gruppen VI B und VIII, wobei Oxide und/oder Sulfide Verwendung finden. Einen bevorzugten Katalysator gemäß der vorliegenden Erfindung stellt ein wolframhaltiger Katalysator dar, der zwischen etwa 5 und etwa 30 Masseprozent Wolfram enthält, vorzugsweise handelt es sich dabei um zwischen etwa 15 und etwa 25 Masseprozent Wolfram auf der Basis der Gesamtkatalysatormasse. Ein derartiger Katalysator kann ein NiW-Katalysator sein und beispielsweise zwischen etwa 5 und etwa 25 Masseprozent Wolfram enthalten, vorzugsweise zwischen etwa 10 und etwa 20 Masseprozent Wolfram, und zwischen etwa 5 und etwa 25 Masseprozent Nickel, vorzugsweise zwischen etwa 6 und etwa 20 Masseprozent Nickel auf der Basis der Gesamtkatalysatormasse. Ein besonders bevorzugter Katalysator ist ein NiWF-Katalysator, der 20 Masseprozent Nickel, 20 Masseprozent Wolfram und 2 Masseprozent Fluor aufweist.

Die Gegenwart von Wolfram in Verbindung mit geeigneten verfahrenstechnischen Bedingungen, wie etwa bei einem erhöhten Wasserstoffdruck, ist notwendig, um ein OHP/THP-Verhältnis größer als 1 in dem Lösungsmittel zu bekommen. Zusätzlich wird im besonderen bevorzugt, Titan in den Katalysator in einer Menge zwischen etwa 1 und etwa 10 Masseprozent aufzunehmen, vorzugsweise zwischen etwa 3 und etwa 8 Masseprozent des Katalysators. Auf diese Weise wird die Wasserstoffselektivität und die Wirtschaftlichkeit verbessert, was sich durch eine hohe Konzentration an Aromaten in dem Lösungsmittel offenbart. Mit den "Aromaten" sind an dieser Stelle und in diesem Zusammenhang solche Verbindungen gemeint, die über eine aromatische Komponente verfügen, ob sie nun partiell gesättigt sind, wie die OHP und die THP, oder nicht, wie die Verbindung P. Die Kombination aus dem Wolfram und dem Titan ruft eine hohe Konzentration an dem OHP in dem Lösungsmittel hervor, bewahrt aber ebenfalls eine hohe Konzentration an Aromaten. Es ist erwünscht, wenigstens 75 bis 80 Masseprozent an Aromaten in dem hydrierten Lösungsmittel aufrechtzuerhalten. Eine niedrigere Konzentration an Aromaten würde darauf hinweisen, daß zu viel Perhydrophenanthren als Nebenprodukt angefallen ist, während ein OHP/THP-Verhältnis über 1 erzielt wurde. Hierdurch würde in hohem Maße das Wasserstoffübertragungsvermögen des Lösungsmittels beeinträchtigt werden. Darüber hinaus wirkt sich ein zu großer Verlust an Aromaten negativ auf die Kosten für den benutzten Wasserstoff aus, denn Wasserstoff ist sehr teuer. Ein besonders bevorzugter Lösungsmittelhydrierungskatalysator für die Erreichung dieser vorteilhaften Ergebnisse ist ein NiTiMoW-Katalysator auf Aluminiumoxid als Trägersubstanz, bestehend zwischen etwa 3 und etwa 10 Masseprozent aus Nickel, zwischen etwa 3 und etwa 10 Masseprozent aus Titan, zwischen etwa 5 und etwa 15 Masseprozent aus Molybdän und zwischen etwa 5 und etwa 15 Masseprozent aus Wolfram auf der Basis der Gesamtkatalysatormasse. Ein besonders bevorzugter Katalysator ist ein NiTiMoW-Katalysator auf Aluminiumoxid als Trägersubstanz, bestehend aus

227458 1 - 115 -

6 Masseprozent Nickel, 5 Masseprozent Titan, 10 Masseprozent Molybdän und 10 Masseprozent Wolfram auf der Basis der Gesamtkatalysatormasse.

Irgendein geeignetes Trägermaterial kann verwendet werden einschließlich solcher Materialien, von denen in bekannter Weise für Hydrierungsprozesse Gebrauch gemacht wird. Hierzu sind zu rechnen die feuerfesten anorganischen Oxide einschließlich Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Zirkoniumdioxid, Titandioxid, Magnesiumoxid, Thoriumdioxid, Boroxid und dgl. oder Kombinationen davon. Das bevorzugte Trägermaterial entspricht einem rißfesten Trägermaterial, wie dem Aluminiumoxid.

Geeignete Hydrierungsreaktionsbedingungen für die Hydrierungsanlage 68 beinhalten Temperaturen zwischen etwa 260 °C (500 °F) und etwa 427 °C (800 °F), vorzugsweise zwischen etwa 340 °C (644 °F) und etwa 385 °C (725 °G). Geeignete Wasserstoffpartialdrücke umfassen Drücke im Bereich zwischen etwa 1000 und etwa 2500 lbs je Zoll² (70 bis 175 kg/cm²), vorzugsweise zwischen etwa 2000 und etwa 2500 lbs je Zoll² (140 bis 175 kg/cm²).

Um nun die Umwandlung des THP in OHP in der Anlage 68 zu maximieren, werden relativ hohe Wasserstoffpartialdrücke benutzt. Somit erstrecken sich besonders bevorzugte Wasserstoffpartialdrücke zwischen etwa 2200 und etwa 2500 lbs je Zoll² (154 bis 175 kg/cm²). Die Raumgeschwindigkeit kann im allgemeinen zwischen etwa 0,2 und etwa 10 oder vorzugsweise zwischen etwa 0,2 und 2,0 liegen, wobei der Wert 1,0 ganz besonders bevorzugt wird.

Der Wasserstoff wird aus der Hydrierungsanlage 68 über die Leitung 72 abgeführt und gelangt von dort vorzugsweise in die Leitung 52, um von dort in den Wasserstoffkreislauf des Kohle-Solvatations/Verflüssigungs-Prozesses zurückgeführt zu werden.

Das OHP-angereicherte Lösungsmittel wird der Anlage 68 über die Leitung 12 entnommen. Das Lösungsmittel enthält nunmehr OHP und THP in einem Masseverhältnis größer als 0,4 und vor-

227458 1 - ¹⁶~~17~~ -

zugsweise größer als 1, aber unter 10 oder 15. Das Lösungsmittel enthält wenigstens 5 Masseprozent an OHP, zwischen etwa 5 und etwa 50 Masseprozent an OHP, vorzugsweise zwischen etwa 10 und etwa 30 Masseprozent an OHP, sowie zwischen etwa 5 und etwa 20 Masseprozent an THP, vorzugsweise zwischen etwa 10 und etwa 20 Masseprozent an THP. Zusätzlich kann das Lösungsmittel zwischen etwa 5 und etwa 30 Masseprozent an Tetralin aufweisen, vorzugsweise zwischen etwa 10 und etwa 20 Masseprozent an Tetralin, sowie zwischen etwa 7 und etwa 15 Masseprozent an P, vorzugsweise zwischen etwa 5 und etwa 10 Masseprozent an P. Die vorgenannten Prozentsätze basieren auf der Gesamtmasse des Kreislauflösungsmittels in dem Strom 12.

Es wird besonders bevorzugt, daß das Lösungsmittel OHP und THP in einem Verhältnis größer als 1 enthält, denn mit diesem Verhältnis wird weniger Wasserstoff in dem Gesamtprozeß verbraucht einschließlich sowohl in den Kohleverflüssigungs- als auch in den katalytischen Hydrierungszonen, vergleicht man diese Situation mit der Verwendung von OHP-angereicherten Lösungsmitteln mit einem OHP/THP-Verhältnis kleiner als 1, selbst wenn ein solches Verhältnis größer als 0,4 ist.

Das OHP-angereicherte Lösungsmittel gelangt über die Leitung 12 in den Schlammbehälter 11, in dem pulverisierte Kohle als nächstes gelöst wird. Vorzugsweise wird ein Teil des Verdampfungsschlammes mit den Kohleaschemineralien in Leitung 34 der Leitung 38 mit Hilfe des Dreiwegeventils 36 zum Zwecke der Zurückführung in den Kreislauf dem Schlammbehälter 11 zusammen mit dem OHP-angereicherten Lösungsmittel in der Leitung 12 zugeführt.

Die Zurückführung der mineralischen Kohlebestandteile in den Kreislauf ruft eine verstärkte Konzentration an dem OHP in dem Lösungsmittel hervor, was sich auf den Siedebereich der Flüssigkeit auswirkt, die bei dem Verfahren zirkuliert. Die Zurückführung der mineralischen Kohlesubstanzen kann zu einer gegebenen Konzentration an dem OHP innerhalb der Verflüssigungszone

führen, wobei eine kürzere Verweilzeit in der Verflüssigungszone zu verzeichnen ist, verglichen mit einem ähnlichen Solvations/Verflüssigungs-Verfahren, bei dem die mineralischen Kohlebestandteile nicht in den Kreislauf zurückgeführt werden. Daher wirkt die Zurückführung der Kohlemineralien in den Kreislauf zusammen mit der katalytischen Hydrierungsstufe im Sinne einer Vergrößerung des OHP/THP-Verhältnisses innerhalb des Arbeitsprozesses. Ebenfalls ruft die Zurückführung der Kohleaschebestandteile in den Kreislauf eine höhere Konzentration des Tetralins in dem flüssigen Lösungsmittel hervor, verglichen mit einem ähnlichen Verfahren ohne die Zurückführung der mineralischen Bestandteile in den Kreislauf.

Die in den Kreislauf zurückgeführten Kohlemineralien wirken als ein Katalysator für die Hydrierungsreaktionen, die sich in der Verflüssigungszone ereignen. Außerdem werden die mineralischen Kohlebestandteile normalerweise von fester gelöster Kohle in der Leitung 38 begleitet und diese wird in vorteilhafter Weise durch die Zurückführung in den Kreislauf in leichtere Materialien umgewandelt.

Der nicht in den Kreislauf zurückgeführte Teil des Verdampfungsrückstandes aus der Leitung 34 gelangt in die Destillationskolonne 32, die eine Vakuumkolonne sein kann. Vakuumbodenprodukte (entaschte feste Kohle) werden aus der Destillationskolonne 32 über die Leitung 76 entfernt und gelangen von dort zu einem beweglichen Förderband 78, auf dem sie gekühlt und zur Erstarrung gebracht und von dem sie durch geeignete Bandabstreifer⁸⁰, wie bei 80 angegeben, entfernt werden.

Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung und werden nicht angeführt, um die Erfindung einzuschränken, sondern werden vielmehr zu Veranschaulichungszwecken angegeben. Sämtliche Prozentsätze entsprechen Masseprozenten, sofern keine anderweitigen Angaben erfolgen. Die Mengen an Metall in dem Katalysator werden als elementarisches Metall angegeben.

Beispiel 1

Versuche wurden durchgeführt, um die Wirksamkeit von verschiedenen Katalysatoren für die Gewinnung eines OHP-angereicherten Lösungsmittels zu vergleichen. Diese Lösungsmittel dienten dabei als Einsatzgut für den Hydrierungsreaktor. Die in den Prozeß eingeführten Lösungsmittel weisen die folgende Zusammensetzung auf:

Elementaranalyse in Masseprozent:

Kohlenstoff	87,53
Wasserstoff	7,82
Schwefel	0,81
Stickstoff	0,95
Sauerstoff	3,41
Dichte in API-Graden	2,4
Anteil an gesättigten Kohlenwasserstoffen in Masseprozent	4,6

Destillation D86:

O.P.	234 °C (453 °F)
10 %	-
30 %	267 °C (513 °F)
50 %	294 °C (561 °F)
70 %	335 °C (635 °F)
90 %	401 °C (754 °F) (84 %)
EP	-

Einzelne Teile des vorgenannten Arbeitslösungsmittels wurden in unabhängigen Hydrierungsstufen hydriert, wobei jeweils ein Festbettreaktor bei einer Temperatur von 371 °C (700 °F) unter Zugrundelegung eines Wasserstoffdurchsatzes von 5000 Normal-kubikfuß/Barrel (890 Kubikmeter/Kubikmeter) bei einer Raumschwindigkeit von 1,0 benutzt wurde. Der Katalysator eines Versuches entsprach dem NiTiMo/Al₂O₃ und enthielt 3 Masseprozent Nickel, 5 Masseprozent Titan und 8 Masseprozent Molybdän auf Aluminiumoxid als Trägermaterial. Ein zweiter verwendeter Katalysator entsprach der Zusammensetzung NiCoMo/Al₂O₃. Dieser

227458 1-~~7~~¹⁹-

enthielt 1 Masseprozent Nickel, 3 Masseprozent Kobalt und 12 Masseprozent Molybdän auf Aluminiumoxid. Ein dritter benutzter Katalysator entsprach der Zusammensetzung NiWF/Al₂O₃. Dieser enthielt 20 Masseprozent Nickel, 20 Masseprozent Wolfram und 2 Masseprozent Fluor auf Aluminiumoxid als Trägermaterial. Es gab noch einen vierten Katalysator. Es handelte sich bei diesem um NiTiMoW/Al₂O₃. Die Zusammensetzung lag bei 6 Masseprozent Nickel, 5 Masseprozent Titan, 10 Masseprozent Molybdän und 10 Masseprozent Wolfram auf Aluminiumoxid als Trägermaterial. Sämtliche Katalysatoren wurden bei 2200 psig (154 kg/cm²) untersucht und zusätzlich wurde der NiTiMoW-Katalysator bei Versuchen unter Druckenwendungen von 1000 psig (70 kg/cm²) bzw. 1500 psig (105 kg/cm²) eingesetzt.

Jeder Katalysator wurde mit einem Gemisch aus 9,8 Volumenprozent Schwefelwasserstoff und 90,2 Volumenprozent Wasserstoff bei atmosphärischem Druck und 600 °F (316 °C) 4 Stunden lang vor-sulfidiert.

Die Katalysatoren ergaben die folgenden Wirksamkeiten im Hinblick auf die OHP-Anreicherung: (Siehe hierzu die weiter unten folgende Tabelle I).

Der Versuch Nr. 1 zeigt den OHP- und THP-Gehalt (sowie ebenfalls die Gehalte an anderen Materialien) des KreislaufLösungsmittels bei einem Arbeitsverfahren, bei welchem eine katalytische Hydrierungsstufe fehlte. Es läßt sich entnehmen, daß das OHP/THP-Verhältnis bei diesem Versuch in Abwesenheit der katalytischen Hydrierung 0,19 entspricht. Das Lösungsmittel des Versuches Nr. 1 wurde aus einer Produktfraktion erhalten, die nach dem in Abbildung 1 wiedergegebenen technischen Verfahren gewonnen wurde. Dabei gilt allerdings die Ausnahme, daß der mineralische Rückstand nicht wieder in den Kreislauf zurückgeführt wurde und keine katalytische Hydrierungszone vorhanden war. Der Versuch Nr. 8 gibt die Analyse eines OHP-haltigen Lösungsmittels wieder, hergestellt im Rahmen eines Arbeitsprozesses gemäß dem

in *Figür 1* dargestellten. Dabei wurde von der Rückführung des mineralischen Rückstandes in den Kreislauf Gebrauch gemacht, aber ohne eine katalytische Hydrierungszone. Die Angaben des Versuches Nr. 8 zeigen, daß die Rückführung der mineralischen Bestandteile unter Extraktion aus der Kohle in den Kreislauf zu einem Lösungsmittel mit einem größeren OHP/THP-Verhältnis gelangen läßt, verglichen mit dem OHP/THP-Verhältnis in einem Arbeitslösungsmittel (Versuch Nr. 1), welches unter Fehlen der Zurückführung des mineralischen Rückstandes in den Kreislauf (0,19) gewonnen wurde.

Tabelle I zeigt, daß die wolframhaltigen Katalysatoren der Versuche Nr. 4 und 5 für die Gewinnung von OHP am wirksamsten gewesen sind und dabei ein OHP/THP-Verhältnis größer als 1, im besonderen 1,17 bzw. 1,02, ergaben.

Außerdem zeigt die Tabelle I, daß mit einem gegebenen Katalysator eine zunehmende Konzentration an OHP bei einem zunehmenden Wasserstoffdruck in der katalytischen Zone hervorgerufen wird, was sich durch das in den Versuchen Nr. 5, 6 und 7 erzeugte OHP veranschaulichen läßt.

Der Versuch Nr. 5 zeigt, daß die Zugabe von Wolfram zu dem NiTiMo-Katalysator des Versuches Nr. 2 das OHP/THP-Verhältnis von einem Wert unter 1 auf einen Wert größer als 1 vergrößerte. Es ist signifikant, daß der relativ geringe Anteil an Aromaten des Lösungsmittels, welches unter Verwendung des titanfreien wolframhaltigen Katalysators in Versuch Nr. 4 (80,7) erhalten wurde, durch die Zugabe von Titan zu dem Katalysator verbessert wurde, wie dem Versuch Nr. 5 (83,4) entnommen werden kann. Ein niedriger Anteil an Aromaten weist auf eine reduzierte Wasserstoffselektivität und auf die Erzeugung von Perhydropheanthrenen und Perhydroanthrazenen hin, die keine Wasserstoffdonatoren darstellen. Die in Tabelle I wiedergegebenen Ergebnisse veranschaulichen, daß ein wolframhaltiger Katalysator ein hohes OHP/THP-Verhältnis liefern kann. Die Zugabe von Titan zu einem solchen Katalysator hält einen hohen Anteil an Aromaten in dem betreffenden Lösungsmittel aufrecht (hohe Wasserstoffselektivität).

77 / 458

Tabelle I

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Katalysator	-	NiTiMo 2200 (154)	NiCoMo 2200 (154)	NiWF 2200 (154)	NiTiMoW 2200 (154)	NiTiMoW 1000 (70)	NiTiMoW 1500 (105)	Pyrit
Druck, psig	-	2200 (154)	2200 (154)	2200 (154)	2200 (154)	1000 (70)	1500 (105)	-
Druck, Kg/cm ²	-	(154)	(154)	(154)	(154)	(70)	(105)	-
Gehalt an Aromaten in dem Lösungsmittel in Masseprozent	95,8	86,6	85,2	80,7	83,4	92,4	89,4	91,7
Massenspektrometrie des Lösungsmittels in Masseprozent:								
Oktahydrophenanthren (OHP)	3,7	12,2	10,7	13,4	13,2	8,0	10,6	4,3
Tetrahydrophenanthren (THP)	19,5	14,6	14,7	11,4	12,9	17,6	15,6	18,3
Phenanthren (P)	7,2	2,5	2,6	1,3	1,8	3,9	2,7	6,4
Tetralin (T)	6,5	16,7	18,1	18,0	20,8	15,2	17,7	9,1
Naphthalin (N)	12,5	3,4	4,0	2,3	3,2	8,3	4,7	6,2
OHP + T	10,2	28,9	28,8	31,4	34,0	23,2	27,7	13,4
(OHP + T)/(THP + P + N)	0,26	1,41	1,35	2,09	1,90	0,78	1,23	0,43
OHP/THP	0,19	0,84	0,73	1,17	1,02	0,45	0,68	0,23

Ein weiterer Vorteil der Kombination aus Wolfram und Titan wie in dem Versuch Nr. 5 ergibt sich aus der Erzielung der höchsten (OHP + Tetralin)-Ausbeute von allen Versuchen. Dabei stellt das Tetralin einen in hohem Grade wünschenswerten Wasserstoffdonator dar.

Beispiel 2

Es wurden Untersuchungen durchgeführt, um die Wirksamkeit der OHP-angereicherten Arbeitslösungsmittel von Beispiel 1, die mit Hilfe der katalytischen Hydrierung gewonnen wurden, zu vergleichen, indem diese Lösungsmittel in einem Kohleverflüssigungsverfahren unter Zuführung einer 200-Maschen-Kohle der Art Kentucky Nr. 9 mit der folgenden Zusammensetzung eingesetzt wurden:

Elementaranalyse in Masseprozent:

Kohlenstoff	70,66
Wasserstoff	5,35
Schwefel	3,25
Stickstoff	1,52
Sauerstoff	15,55
Feuchtigkeitsgehalt in Masseprozent .	3,31
Aschegehalt in Masseprozent	9,12
Teilchengröße (Maschenzahl) in Masseprozent	
größer als 200	7,0
200 - 325	26,8
325 - 625	36,3
kleiner als 625	29,9

Jedes einzelne von den in den Versuchen Nr. 1-8 in Tabelle I gewonnenen Lösungsmitteln wurde mit einem Teil der vorgenannten Kohle vermischt und jedes Kohle/Lösungsmittelgemisch gesondert für sich in einen Chargenschaukelautoklaven bei einem Kohle/Lösungsmittel-Masseverhältnis von 40/60 unter Verwendung einer Temperatur von 800 °F (427 °C) in Gegenwart von Wasser-

stoff unter einem Druck von 1000 oder 2000 psig (70 kg/cm^2 oder 140 kg/cm^2) sowie einer Verweilzeit von 1 Stunde eingegeben. Der Autoklav wurde anschließend entleert und die Proben analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II weiter unten wiedergegeben.

Die Materialbilanz, die bei diesen Versuchen erzielt wurde, lag bei 98 % oder besser in jedem einzelnen Fall. Unter dem in Tabelle II angeführten "Zugegebener Wasserstoff" ist der Wasserstoff zu verstehen, der in die Kohleverflüssigungszonen eingeleitet wurde.

Die Versuche Nr. 1-6 und 8 in Tabelle II wurden unter Verwendung der entsprechenden Lösungsmittel durchgeführt, über die in den Versuchen Nr. 1-6 und 8 in Tabelle I von Beispiel 1 berichtet wurde. Der Versuch Nr. 7 der Tabelle II wurde unter Verwendung des Lösungsmittels von Versuch Nr. 6 der Tabelle I durchgeführt. Bei dem Versuch Nr. 9 wurde wie bei dem Versuch Nr. 1 von einem Kreislauflösungsmittel aus einem Kohleverflüssigungsverfahren Gebrauch gemacht, bei dem weder eine katalytische Hydrierungsstufe benutzt, noch eine Rückführung der mineralischen Bestandteile vorgenommen wurde.

Die Versuchsergebnisse der Tabelle II zeigen, daß bei den Versuchen Nr. 1-5 der OHP-Gehalt der Lösungsmittelfraktion im Anschluß an die Verflüssigung in jedem Falle abfiel, verglichen mit dem OHP-Gehalt des Einsatzlösungsmittels, von dem Gebrauch gemacht wurde, um die Kohle aufzulösen. Siehe hierzu die Versuche Nr. 1-5 in Tabelle I. Darüber hinaus nahm der THP-Gehalt jedes Lösungsmittels während der Verflüssigung zu, womit demonstriert wird, daß das OHP ein wesentlich wirksamerer Wasserstoffdonator während der Verflüssigung ist als das THP. Dabei wird das OHP in THP umgewandelt, ohne eine merkliche oder vergleichbare Umwandlung des THP auf eine niedrigere Wasserstoffkonzentration zu verzeichnen.

227458

1

- 22 -

Tabelle II

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Druck in psig	2000	2000	2000	2000	2000	2000	1000	2000	1000
Druck in kg/cm ²	(140)	(140)	(140)	(140)	(140)	(140)	(70)	(140)	(70)
Zugegebener Wasserstoff in Masseprozent der Kohle	4,9	5,9	6,1	4,6	4,8	5,5	2,4	4,8	2,4
Gehalt des Lösungsmittels an Aromaten in Masseprozent	95,8	86,9	86,3	87,2	87,7	-	92,6	91,7	94,8
Massenspektrometrie der Lösungsmittelfraktion in Masseprozent:									
Oktahydrophenanthren (OHP)	3,6	6,0	6,1	5,9	5,8	-	2,7	4,1	2,7
Tetrahydrophenanthren (THP)	21,2	19,0	17,7	17,3	17,8	-	19,5	18,4	17,6
Phenanthren (P)	7,1	4,2	3,7	2,8	3,2	-	7,3	6,7	7,3
Tetralin (T)	7,5	12,3	13,8	14,5	14,0	-	8,2	8,1	6,4
Naphthalin (N)	11,3	6,5	7,3	7,5	6,5	-	13,2	6,8	14,6
OHP + T	11,1	18,3	19,9	20,4	19,8	-	10,9	12,2	9,1
(OHP + T)/(THP + P + N)	0,28	0,62	0,69	0,74	0,72	-	0,27	0,38	0,23
OHP/THP	0,17	0,32	0,34	0,34	0,33	-	0,14	0,22	0,15
Solvatation in % (WAF)	91,3	-	86,9	90,7	89,1	90,6	89,0	91,3	78,8
Hydrokrackung in % (WAF)	17,1	-	18,7	32,5	30,2	18,3	24,4	24,0	4,5
Destillationsrückstand in % (Masseprozent d. Filtrates)	26,7	-	22,1	21,1	21,1	25,8	24,7	24,8	30,1

- 23 -

Zusätzlich nahm in den Versuchen 4 und 5, wo das Einsatzlösungsmittel ein OHP/THP-Verhältnis größer als 1 aufwies, der OHP-Gehalt des betreffenden Lösungsmittels während der Verflüssigung in einem größeren Umfange ab, d.h., um 56 % sowohl bei dem Versuch Nr. 4 als auch bei dem Versuch Nr. 5, als dies bei den Einsatzlösungsmitteln der Versuche Nr. 2 (51 %) und Nr. 3 (43 %) der Fall war, wobei das OHP/THP-Verhältnis kleiner als 1 war. Hierdurch wird dokumentiert, daß ein hohes OHP/THP-Verhältnis in dem Einsatzlösungsmittel zu einer hohen Konzentration des Wasserstoffdonators während der Verflüssigungsstufe beiträgt. Darüber hinaus fiel die OHP-Konzentration jedes Lösungsmittels sogar stärker ab, als dies bei dem Tetralin-Gehalt des betreffenden Lösungsmittels der Fall war. Zum Beispiel nahm die OHP-Konzentration des Lösungsmittels bei dem Versuch Nr. 5 um 56 % ab, während der Tetralingehalt des Lösungsmittels bei dem Versuch Nr. 5 nur um 32,7 Masseprozent abfiel. In ähnlicher Weise nahm bei dem Versuch Nr. 4 die OHP-Konzentration um 56 % ab, während der Tetralin-Gehalt um nur 19,4 Masseprozent zurückging. Somit war das OHP ein in signifikanter Weise wirksamerer Wasserstoffdonator als das Tetralin.

Es ist ebenfalls beobachtet worden, daß die prozentuale Solvata-tion der Kohle in den Versuchen Nr. 4 und 5 größer war, wobei das OHP/THP-Verhältnis größer als 1 war, verglichen beispielsweise mit dem Versuch Nr. 3, bei welchem das OHP/THP-Verhältnis kleiner als 1 war. Hierdurch wird des weiteren gezeigt, daß die Lösungsmittel der Versuche 4 und 5 einen verbesserten Wasserstoffübergang bedingen, verglichen mit dem Lösungsmittel des Versuches Nr. 3. Ebenso war der Umfang der Hydrokrackung während der Verflüssigung größer, sofern die Versuchslösungsmittel der Versuche Nr. 4 und 5 benutzt wurden, verglichen mit dem Lösungsmittel des Versuches Nr. 3, wodurch sich eine verbesserte Produktion des flüssigen Produktes unter Beweis stellt.

Die Versuche Nr. 6 und 7 machten beide von demselben Lösungsmittel für die Kohleverflüssigung Gebrauch. Über dieses Lösungs-

mittel wird in dem Versuch Nr. 6 von Tabelle I berichtet. Bei den beiden Versuchen Nr. 6 und 7 wurden allerdings unterschiedliche Verflüssigungsdrücke verwendet. Bei dem Versuch Nr. 6 handelte es sich um einen Druck von 2000 psig, während bei dem Versuch Nr. 7 von einem Druck von 1000 psig Gebrauch gemacht wurde. Die Ergebnisse der beiden Versuche Nr. 6 und 7 zeigen, daß, während der Wasserstoffdruck die Wasserstoffdonatorkonzentration in der katalytischen Verarbeitungsstufe in signifikanter Weise affiziert, dieser Einfluß des Wasserstoffdruckes auf die Kohleverflüssigung in Gegenwart eines vorhydrierten Lösungsmittels, in welchem der OHP-Gehalt verstärkt worden ist, gering ist. Somit besteht ein geringer Unterschied in der prozentualen Solvatation oder Hydrokrackung zwischen den Versuchen Nr. 6 und 7, wo ein Verflüssigungsdruck von 2000 psi bzw. von 1000 psi benutzt wurde. Werden jedoch die beiden Versuche Nr. 1 und 9 miteinander verglichen, bei denen dasselbe nichthydrierte Lösungsmittel verwendet wurde, aber bei Verflüssigungsdrücken von 2000 psi bzw. 1000 psi gearbeitet wurde, waren die Differenzen in der prozentualen Solvatation und Hydrokrackung viel größer. Diese Werte zeigen, daß das OHP/THP-Verhältnis gemäß der vorliegenden Erfindung das Verflüssigungsverfahren bezüglich einer hohen Empfindlichkeit gegenüber dem Wasserstoffdruck entbindet, so daß das Wasserstoffabgas aus der katalytischen Hydrierungszone unter reduzierten Druckbedingungen in vorteilhafter Weise bei dem Kohleverflüssigungsverfahren verwendet werden kann. Daher wird gemäß der Wiedergabe in *Figure 1* frischer Wasserstoff unter Druck über die Leitung 70 direkt der Anlage 68 zugeleitet, wobei wir eine Empfindlichkeit gegenüber dem Wasserstoffdruck zu verzeichnen haben, bevor die Verflüssigungszone über die Leitung 72 erreicht wird.

Die Versuche Nr. 4 und 5 der Tabelle II zeigen einen weiteren signifikanten Vorteil bei der Benutzung eines Lösungsmittels mit dem hohen erfindungsgemäßen OHP/THP-Verhältnis, weil das Produkt der Versuche Nr. 4 und 5 die niedrigste Konzentration an dem nichthydrierten P von allen Versuchen aufweist. Eine

227458 1 - 27 -
25 -

niedrige Konzentration an P weist darauf hin, daß das THP in dem System nicht dazu neigt, weiter bis zu dem P dehydriert zu werden, so daß das THP für eine Rückführung in den Kreislauf in die katalytische Hydrierungszone zum Zwecke der Rehydrierung zu OHP zur Verfügung stand. Offenbar übernimmt bei einem hohen OHP/THP-Verhältnis in dem Lösungsmittel das OHP die Hydrierungsfunktion und das weniger wirksame THP wird von dieser Funktion entbunden. In der vorliegenden Erfindung ist die Verflüssigungsverweilzeit hinreichend gering, daß das THP keine signifikante Wasserstoffdonatorfunktion übernimmt.

Beispiel 3

Um ein Einfluß der Verwendung eines OHP-angereicherten Lösungsmittels auf die Kohleverflüssigung bei erhöhten Temperaturen zu demonstrieren, wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um den Einfluß eines katalytisch hydrierten, OHP-angereicherten Lösungsmittels auf die Kohlesolvatation zu bestimmen, verglichen mit einem nichthydrierten Lösungsmittel bei verschiedenen Wasserstoffdonatorkonzentrationen. Das nichthydrierte Lösungsmittel von Beispiel 1 wurde einer katalytischen Hydrierung unter Heranziehung eines Katalysators der Zusammensetzung NiTiMoW/Al₂O₃ bei 700 °F (371 °C) unter einem Wasserstoffdruck von 1000 psig (70 kg/cm²) unterworfen. Gesonderte Teile des hydrierten Lösungsmittels und des nichthydrierten Lösungsmittels von Beispiel 1 wurden für die Kohleverflüssigung eingesetzt. Dabei wurde die Einsatzkohle von Beispiel 2 bei Temperaturen von 800 °F (427 °C), 825 °F (441 °C) bzw. 850 °F (454 °C) benutzt. Der jeweilige Wasserstoffdruck lag bei 1000 psig (70 kg/cm²). In der weiter unten folgenden Tabelle III sind die Ergebnisse mitgeteilt.

Die Werte in Tabelle III sind graphisch in Fig. 2 als Kurvendarstellung wiedergegeben.

Fig. 2 zeigt, daß der Vorteil der Benutzung des vorhydrierten Lösungsmittels im Rahmen der Kohlesolvatation ausgeprägter

227458 1 - ²⁸~~26~~ -

ist, wenn die Verflüssigungstemperatur 850 °F (454 °C) entspricht, verglichen mit 800 °F (427 °C) oder 825 °F (441 °C) bei einem allgemeinen Wasserstoffdruck von 1000 psig (70 kg/cm²). Der Grund hierfür liegt darin, daß die Repolymerisation wahrscheinlicher bei 850 °F (454 °C) und 1000 psig (70 kg/cm²) geschieht und dadurch die Depolymerisationsreaktion bei der Kohlesolvatation umgekehrt wird.

Tabelle III

Temperatur in °F (°C)	Kohlesolvatation in Masseprozent der wasser- und aschefreien Kohle (waf-Kohle)	
	Nichthydriertes Lösungsmittel (10 Masseprozent OHP + T)	Hydriertes Lösungsmittel (17 Masseprozent (OHP + T)
800 (427)	78,8	83,5
825 (441)	82	85,0
850 (454)	57	80

Beispiel 4

Es wurden Versuche durchgeführt, bei denen eine hochsiedende Destillatfraktion, die in einem Kohle-Solvatations/Verflüssigungsprozeß gewonnen worden war, bei welchem die mineralischen Kohlebestandteile in den Kreislauf zurückgeführt wurden, als Einsatzgut für eine katalytische Hydrierungsanlage zur OHP-Anreicherung verwendet wurde. Das hochsiedende Destillat wies die folgenden Eigenschaften auf:

Elementaranalyse in Masseprozent:

Kohlenstoff	88,79
Wasserstoff	8,47
Schwefel	0,49
Stickstoff	1,04
Sauerstoff	1,91

227458 1-²⁹~~4~~-

API-Grade	7,3
Anteil an gesättigten Kohlenwasser- stoffen in Masseprozent	9,8
Destillation D86 in °C (°F)	
OP	215 (419)
10 %	244 (471)
30 %	276 (529)
50 %	301 (574)
70 %	330 (626)
90 %	379 (714)
EP	-

Eine Probe des hochsiedenden Destillates wurde der Hydrierung unterworfen. Hierfür wurde ein Katalysator der Zusammensetzung NiTiMoW/Al₂O₃ eingesetzt, bestehend zu 6 Masseprozent aus Nickel, zu 5 Masseprozent aus Titan, zu 10 Masseprozent aus Molybdän und zu 10 Masseprozent aus Wolfram, wobei Aluminiumoxid als Trägersubstanz diente. Die Hydrierung erfolgte bei einer Temperatur von 724 °F (384 °C) unter einem Wasserstoffdruck von 2200 psig (154 kg/cm²) und bei einer Raumgeschwindigkeit von 1,0.

Die Massenspektrometrie des hydrierten Lösungsmittels kann den Angaben in Tabelle IV weiter unten unter Versuch Nr. 1 entnommen werden. Eine Probe des hydrierten Lösungsmittels wurde im Rahmen der Kohleverflüssigung verwendet. Es wurde zu diesem Zweck ein Gemisch dieses Lösungsmittels mit feingemahlener Kohle aus dem Pittsburger Revier hergestellt und der erhaltene Schlamm einem Autoklaven zugeführt, der bei einer Temperatur von 850 °F (454 °C) und einem Druck von 2000 psig (140 kg/cm²) betrieben wurde. Die Verweilzeit lag dabei bei 20 Minuten.

Eine Massenspektrometrie der Fraktion des Lösungsmittelbereiches, die bei der Kohleverflüssigung angefallen war, findet sich unter dem Versuch Nr. 2 in Tabelle IV weiter unten.

Tabelle IV

Versuch Nr.	1	2
Massenspektrometrie der Probe in Masseprozent:		
Oktahydrophenanthrene (OHP)	13,9	9,9
Hexahydrophenanthrene	1,2	1,1
Tetrahydrophenanthrene (THP)	12,0	17,6
Phenanthrene (P)	1,5	3,2
Tetralin (T)	6,2	6,6
OHP/THP-Verhältnis	1,16	0,56

Die Angaben in Tabelle IV zeigen, daß im Laufe der Verflüssigungsreaktion der OHP-Gehalt der Fraktion des Lösungsmittelbereiches von 13,9 Masseprozent auf 9,9 Masseprozent abnahm, während gleichzeitig der THP-Gehalt des Lösungsmittels zunahm. Außerdem nahm der Tetralin-Gehalt des Lösungsmittels von 6,2 Masseprozent auf 6,6 Masseprozent zu. Somit kann der Tabelle IV entnommen werden, daß in dem Verflüssigungsreaktor Tetralin erzeugt wird, während das OHP verbraucht wird, womit gezeigt wird, daß das OHP als der wirksamste Wasserstoffdonator anzusehen ist.

Von besonderer Wichtigkeit ist dabei die Tatsache, daß die niedrige Verflüssigungsverweilzeit von nur 20 Minuten dabei hilft, die OHP-Konzentration relativ hoch zu halten, so daß die Fraktion des Lösungsmittelbereiches aus der Verflüssigungszone noch über eine vergleichsweise hohe OHP-Konzentration verfügte (9,9 Masseprozent).

Beispiel 5

Zu Vergleichszwecken findet eine hochsiedende Destillatfraktion ähnlich der von Beispiel 4 als ein Lösungsmittel im Rahmen der Kohleverflüssigung unter Verwendung eines Kreislaufes der mineralischen Rückstände Verwendung. Obige Fraktion wird dabei

einer katalytischen Hydrierung unterworfen. Die Lösungsmittelfraktion wird mit feingemahlener Kohle aus dem Pittsburger Revier vermischt und gelangt sodann in einen Autoklaven, der auf einer Temperatur von 850 °F (454 °C) bei einem Druck von 2000 psig (140 kg/cm²) gehalten wird. Die Verweilzeit in dem Autoklaven liegt bei 20 Minuten.

Eine Analyse der Lösungsmittelfraktion, die der Verflüssigungsstufe zugeleitet wird, und einer Lösungsmittelfraktion in dem Verflüssigungsabfluß läßt sich den Versuchen Nr. 1 bzw. 2 in Tabelle V weiter unten entnehmen:

Tabelle V

Versuch Nr.	1	2
Massenspektrometrie der Probe in Masseprozent:		
Oktahydrophenanthrene (OHP)	2,1	2,4
Hexahydrophenanthrene	1,8	1,8
Tetrahydrophenanthrene (THP)	17,3	17,5
Phenanthrene (P)	6,4	6,4
Tetralin (T)	1,9	2,7
OHP/THP-Verhältnis	0,12	0,14

Die Werte in der obigen Tabelle V veranschaulichen, daß das Lösungsmittel, welches bei einem Verflüssigungsprozeß unter Zugrundelegung der Zurückführung der mineralischen Rückstände in den Kreislauf gewonnen wurde, seine OHP- und Tetralin-Konzentrationen sogar ohne eine katalytische Hydrierung aufrechterhalten kann, obwohl auf niedrigen Niveaus.

Beispiel 6

Um nun den Einfluß von OHP und Tetralin auf die Kohlesolvatation zu veranschaulichen, wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei denen zwei gesonderte hydrierte Lösungsmittel verwen-

227458 1

32

- 30 -

det werden, die jeweils OHP, T, THP und andere hydroaromatische Verbindungen enthalten. Eines von den Lösungsmitteln enthielt etwa 22 % OHP + T und etwa 39,5 % THP und andere hydroaromatische Verbindungen. Das andere Lösungsmittel enthielt etwa 10 % OHP + T und etwa 42,5 % THP und andere hydroaromatische Verbindungen. Jedes Lösungsmittel wurde in einem Verflüssigungsverfahren bei zwei Temperaturen von 800 °F (427 °C) bzw. 850 °F (454 °C) untersucht. Der Druck lag bei allen Versuchen bei 1000 psig (70 kg/cm²). Die Ergebnisse sind in Tabelle VI weiter unten sowie in Abbildung 3 wiedergegeben.

Tabelle VI: Kohlesolvatation einer wasser- und aschefreien Kohle (waf-Kohle) in Masseprozent

Temperatur in °F (°C)	OHP + t (10 Masseprozent)	OHP + T (22 Masseprozent)	andere + THP (39,5 Masseprozent)	andere + THP (42,5 Masseprozent)
800 (427)	76	86	86	76
850 (454)	57	80	80	57

Fig. 3 veranschaulicht graphisch die Werte der Tabelle VI, ausgedrückt durch die Konzentration der speziellen aromatischen Komponenten in dem Lösungsmittel.

Fig. 3 zeigt, daß die prozentuale Kohlesolvatation zunimmt, sofern die Konzentration an OHP + Tetralin in dem Lösungsmittel (OHP + T) zunimmt, daß die prozentuale Kohlesolvatation aber abnimmt, wenn die Konzentration der anderen hydroaromatischen Verbindungen, von denen das THP überwiegt, auf Kosten des OHP zunimmt. Die Zunahme an OHP + T, die für eine Verbesserung der Kohlesolvatation bei 800 °F (427 °C)

227458 1

- 33 -

notwendig ist, von 76 Masseprozent auf 86 Masseprozent der wasser- und aschefreien Kohle entspricht 12 % des gesamten Lösungsmittels, ist aber einer 120%igen Zunahme bezüglich der OHP + T Komponenten selbst äquivalent. Somit demonstriert Fig. 3, daß OHP + T einen empfindlichen Indikator für die Messung der Wasserstoffübertragungsfähigkeit eines Lösungsmittels für die Kohleverflüssigung bilden. Fig. 3 zeigt, daß die Abhängigkeit der Kohlesolvatation von dem Gehalt an OHP + T bei höheren Temperaturen sogar noch ausgeprägter ist, wie etwa bei 850 °F (454 °C), als bei niedrigeren Temperaturen von 800 °F (427 °C).

Beispiel 7

Um nun den Einfluß des OHP-Gehaltes des Lösungsmittels auf die Destillatausbeute in einem Kohleverflüssigungsprozeß zu demonstrieren, wurden Versuche durchgeführt, bei denen vier gesonderte hydrierte, hydroaromatische Verbindungen enthaltende Lösungsmittel für eine Kohleverflüssigung bei 800 °F (427 °C) und einem Wasserstoffdruck von 2000 psig (140 kg/cm²) eingesetzt wurden. Eine Analyse der Destillatausbeute in Abhängigkeit von der Konzentration an OHP + T für jedes der vier Lösungsmittel und im Hinblick auf die betreffenden Konzentrationen des entsprechenden THP und der entsprechenden anderen hydroaromatischen Verbindungen in den Lösungsmitteln ist der Tabelle VII weiter unten zu entnehmen:

Tabelle VII: Destillatausbeute

Destillatausbeute (in Masse-% der wasser- u. aschefrei- en Kohle (waf-Kohle))	OHP + T (in Masse-% des Lösungs- mittels)	THP + andere hydroaro- matische Verbindungen (in Masseprozent des Lösungsmittels)
13,5	10	42,5
20	13	36
29	34	31

227 458 1 - ³⁴~~32~~ -

Die Werte in Tabelle VII finden sich in einer graphischen Darstellung in Fig. 4 in einer Art und Weise wieder, die den Einfluß der Austauschbarkeit zwischen den OHP + T mit dem THP und mit den anderen hydroaromatischen Verbindungen in einem Lösungsmittel veranschaulicht. Die ansteigende Kurve in Fig. 4 zeigt, daß die Destillatausbeute zunimmt, sofern die Masseprozentage an OHP + T in dem Lösungsmittel zunehmen. Im Gegensatz dazu zeigt die absteigende Kurve, daß die Destillatausbeute abnimmt, sofern die Konzentration des THP und der anderen hydroaromatischen Verbindungen auf Kosten von OHP + T zunimmt. Die Destillatausbeute wird in hohem Maße durch die Wasserstoffübertragungsfähigkeit des Lösungsmittels beeinflußt, weil die Produktion des Destillates in hohem Grade reaktionsfähige Wasserstoffdonatoren erfordert, um die Polymerisation der freien Radikale zu verhindern.

Obwohl die vorliegende Erfindung sehr detailliert unter besonderer Bezugnahme auf bestimmte bevorzugte Verkörperungen davon beschrieben worden ist, können Veränderungen und Modifikationen im Rahmen des geistigen Gehaltes und des Geltungsbereiches der vorliegenden Erfindung vorgenommen werden, wie weiter oben beschrieben wurde und gemäß den Definitionen in den weiter unten folgenden Punkten des Erfindungsanspruches.

227458 1 - 35 -

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Umwandlung von Kohle in ein flüssiges Brennstoffezeugnis, gekennzeichnet dadurch, daß die Kohle mit Wasserstoff und einem Lösungsmittel in Berührung gebracht wird, das Lösungsmittel OHP und THP in einem Verhältnis OHP/THP größer als 0,4 enthält, das OHP in einer Menge von wenigstens 5 Masseprozent auf der Basis der Gesamtmasse des Lösungsmittels vorhanden ist und die Berührung unter solchen Bedingungen durchgeführt wird, um zu einem flüssigen Produktstrom zu gelangen.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Lösungsmittel OHP und THP in einem Verhältnis größer als 1 enthält.
3. Verfahren gemäß Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Verhältnis von OHP zu THP kleiner als 15 ist.
4. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Lösungsmittel zusätzlich Tetralin enthält.
5. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Kohle mit Wasserstoff und einem Lösungsmittel im Rahmen eines Solvations/Verflüssigungs-Prozesses in Berührung gebracht wird, durchgeführt bei einer Temperatur im Bereich zwischen etwa 350 °C und etwa 500 °C und bei einem Druck zwischen etwa 70 und etwa 140 kp/cm² (1000 und etwa 4000 psi), während einer Verweilzeit zwischen etwa 3 Minuten und etwa 2 Stunden.
6. Verfahren gemäß Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß der Prozeß bei einer Temperatur im Bereich zwischen

227458 1 - ~~34~~ - ³⁶

etwa 400 °C und 475 °C und bei einem Druck zwischen etwa 70 und etwa 140 kp/cm² (1000 und etwa 2000 psi) während einer Verweilzeit zwischen etwa 3 Minuten und etwa 1 Stunde durchgeführt wird.

7. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Lösungsmittel durch eine katalytische Hydrierung von THP zu OHP in einer flüssigen Fraktion aus dem Kohle-Solvatations/Verflüssigungs-Prozeß erhalten wird.
8. Verfahren gemäß Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß die flüssige Fraktion im Bereich zwischen etwa 280 °C und etwa 400 °C siedet.
9. Lösungsmittel mit Mengenanteilen an OHP und THP für die Solvataion/Verflüssigung der Kohle, gekennzeichnet dadurch, daß das Verhältnis OHP/THP größer als 0,4 ist, das Lösungsmittel wenigstens 5 Masseprozent OHP auf der Basis der Gesamtmasse des Lösungsmittels enthält und der Mengenanteil an P in dem besagten Lösungsmittel kleiner als 10 Masseprozent ist.
10. Lösungsmittel gemäß Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß OHP und THP in einem Verhältnis größer als 2 vorhanden sind.
11. Lösungsmittel gemäß Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß OHP und THP in einem Verhältnis zwischen etwa 1 und etwa 15 vorhanden sind.
12. Lösungsmittel gemäß Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Lösungsmittel zusätzlich Tetralin enthält.

227458 1 - 37 -

13. Lösungsmittel gemäß Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Lösungsmittel im wesentlichen Tetralin-frei ist.
14. Lösungsmittel gemäß Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Lösungsmittel zwischen etwa 10 Masseprozent und etwa 20 Masseprozent THPenthält.
15. Lösungsmittel gemäß Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Lösungsmittel zwischen etwa 20 Masseprozent und etwa 50 Masseprozent OHP + THP + P enthält.
16. Lösungsmittel gemäß Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Lösungsmittel im wesentlichen DHP-frei ist.
17. Lösungsmittel gemäß Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Lösungsmittel zwischen etwa 5 und etwa 10 Masseprozent P enthält.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

2227458

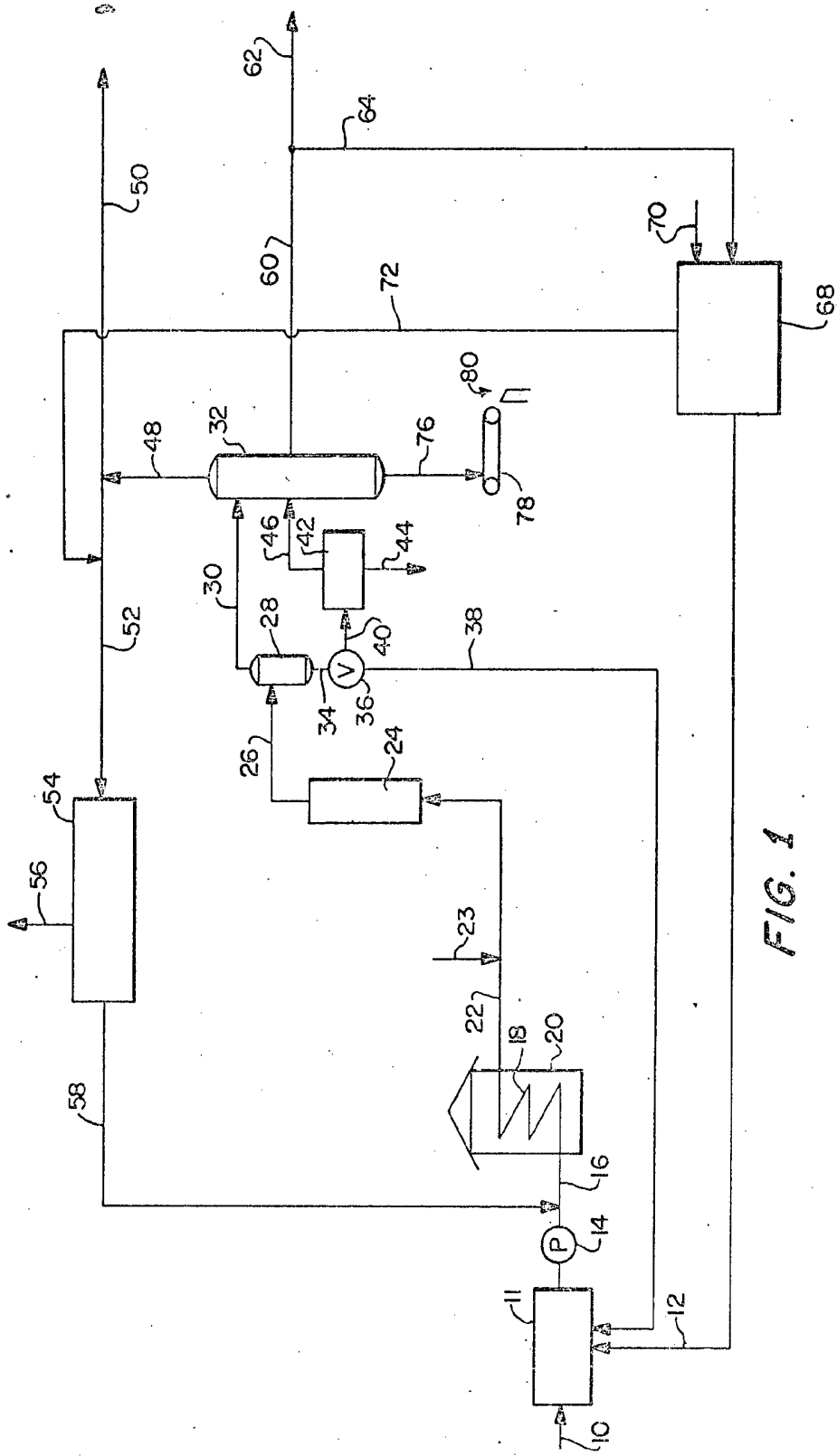


FIG. 1

FIG. 2

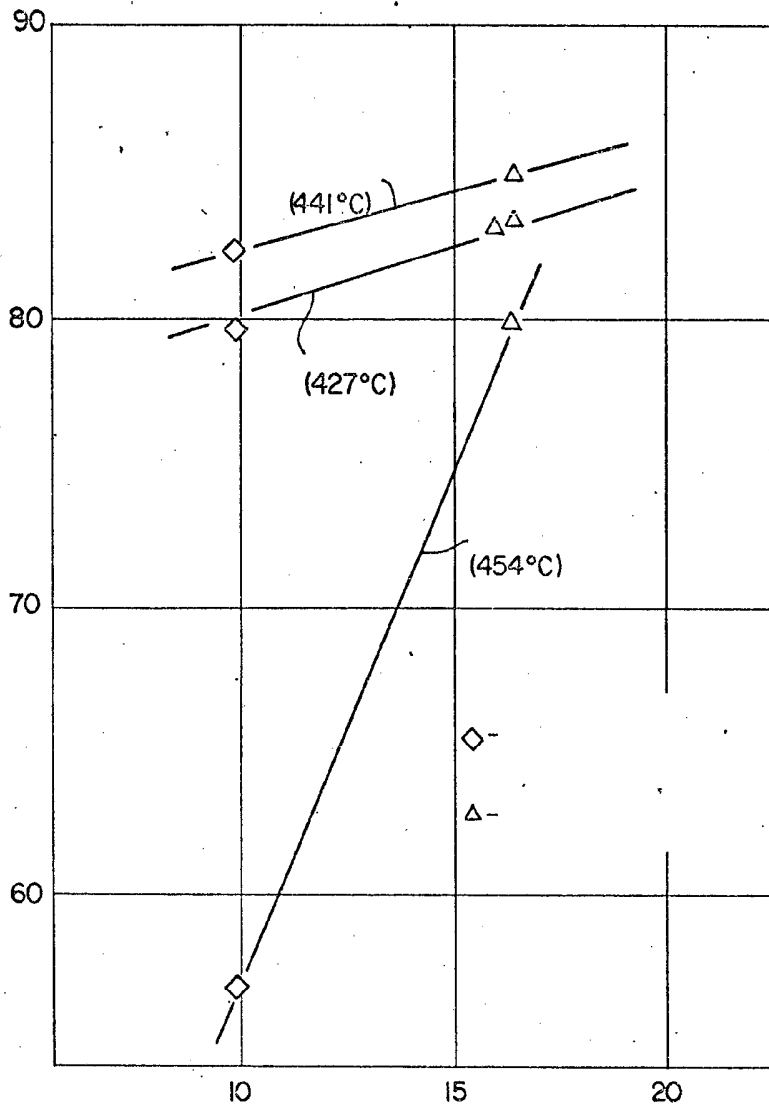


FIG. 3

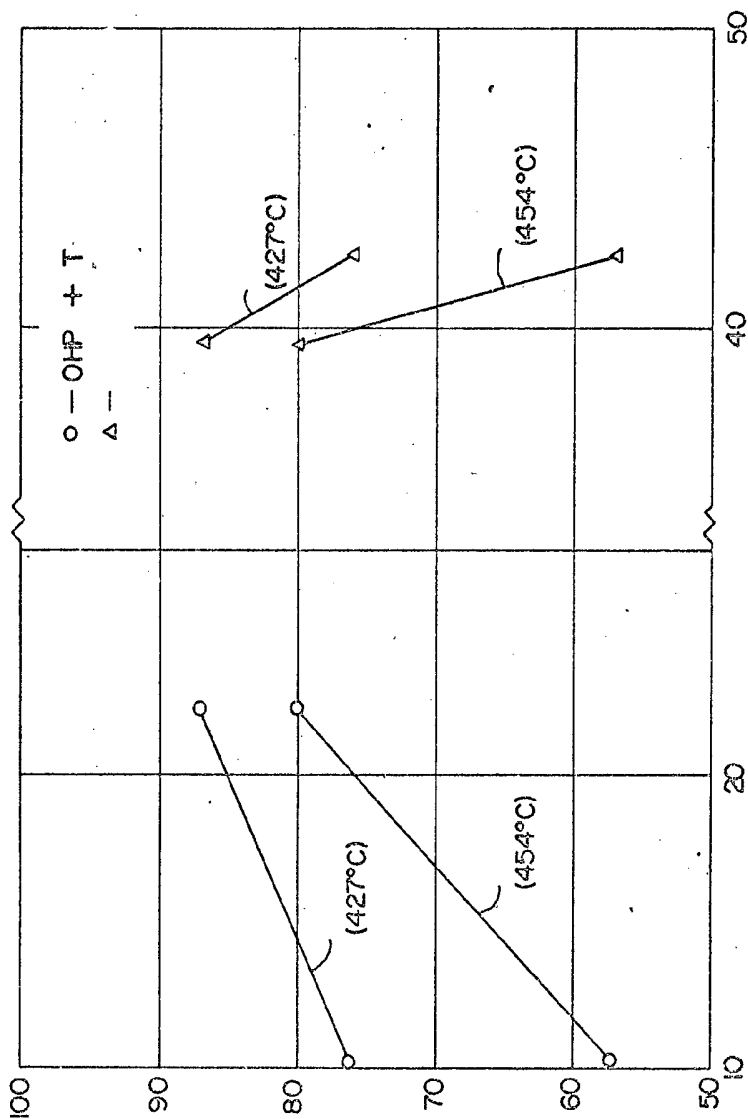


FIG. 4

