

4.2 Hydrierung

- 4.2.1 Allgemeines
- 4.2.2 Arbeiten des Bureau of Mines
  - 4.2.2.1 Vorarbeiten
  - 4.2.2.2 Hydrierverfahren
  - 4.2.2.3 Katalysatoren
  - 4.2.2.4 Produkte
  - 4.2.2.5 Wasserstofferzeugung
  - 4.2.2.6 Kosten
- 4.2.3 "H-Coal-Verfahren" der Hydrocarbon Research Inc.
  - 4.2.3.1 Allgemeines
  - 4.2.3.2 Einsatzmaterial
  - 4.2.3.3 Hydrierverfahren
  - 4.2.3.4 Katalysatoren
  - 4.2.3.5 Produkte
  - 4.2.3.6 Wasserstofferzeugung
  - 4.2.3.7 Kosten
- 4.2.4 "Consol-Verfahren" der Consolidation Coal Co.
  - 4.2.4.1 Allgemeines
  - 4.2.4.2 Einsatzmaterial
  - 4.2.4.3 Verfahren
  - 4.2.4.4 Produkte
  - 4.2.4.5 Wasserstofferzeugung
  - 4.2.4.6 Kosten
- 4.2.5 "COED-Verfahren" der FMC Corporation
  - 4.2.5.1 Allgemeines
  - 4.2.5.2 Einsatzmaterial
  - 4.2.5.3 Verfahren
  - 4.2.5.4 Produkte
  - 4.2.5.5 Wasserstofferzeugung
  - 4.2.5.6 Kosten
- 4.2.6 "Seacoke-Verfahren" der ARCO Chemical Company
- 4.2.7 Weitere Laborversuche zur Kohleverflüssigung
- 4.2.8 Literatur

## 4.2 Hydrierung

### 4.2.1 Allgemeines

Auch außerhalb Deutschlands wurden Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Kohleverflüssigung mit dem Ziel einer Verbesserung bzw. Verbilligung der Verfahren, beispielsweise durch ein Arbeiten bei niedrigeren Drucken und Temperaturen und die Entwicklung neuartiger Katalysatoren in Angriff genommen. Ein großer Teil der Untersuchungen wurde diskontinuierlich im Autoklaven durchgeführt. Deshalb konnten die Ergebnisse zur Entwicklung eines Verfahrensschemas für eine großtechnische Anlage nicht unmittelbar verwendet werden.

Nach 1945 hat man vor allem in den Vereinigten Staaten der Frage der Gewinnung von Benzin aus Kohle von Zeit zu Zeit erhöhtes Interesse geschenkt. Zu Anfang hat das Bureau of Mines in enger Anlehnung an die deutschen Erfahrungen und unter Mitarbeit von Fachleuten deutscher Hydrierwerke eine größere Versuchsanlage in Louisiana betrieben. Wegen der Aussichtslosigkeit einer wirtschaftlichen Durchführung des Verfahrens wurde die Anlage jedoch bald wieder stillgelegt.

Im Jahre 1960 wurde das Office of Coal Research von der U.S. Regierung mit der Aufgabe betraut, Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet neuer und besserer Anwendungen für Kohle zu unterstützen. Es wurden von dieser Institution für Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Umsetzung von Kohle in flüssige Kraftstoffe, Ferngas und Energie verschiedenen Stellen Beträge zur Verfügung gestellt, die im Jahre 1969 ca. 15 Mio \$ und im Jahre 1970 ca. 16 Mio \$ erreichten.

Auf dem Gebiet der Kohlehydrierung diente das Geld u.a. zur Entwicklung des H-Coal-Verfahrens, des Consol-Verfahrens, des COMD-Verfahrens und des Seacoke-Verfahrens. Auf dem Gebiet der Synthese von Kraftstoffen aus Kohlenoxid und Wasserstoff wurden vom Office of Coal Research

keine neuen Forschungsarbeiten finanziert, weil auf diesem Gebiet in Südafrika großtechnische Erfahrungen in ausreichendem Umfang zur Verfügung standen.

#### 4.2.2 Arbeiten des Bureau of Mines

Die bald nach dem Ende des Zweiten Weltkrieges vom Bureau of Mines in einer Versuchsanlage durchgeführten Versuche zur Kohlehydrierung schlossen sich eng an die in Deutschland großtechnisch angewandte Verfahrensweise an und hatten zum Ziel, diese auf amerikanische Verhältnisse zu übertragen. Dabei sollten neuere verfahrenstechnische Erkenntnisse mitverwendet werden; z.B. hat man sich mit einer Verbesserung der Wärmebilanz befaßt. Ferner wurde angestrebt, die vorhandenen Katalysatoren zu verbessern bzw. neue zu entwickeln.

##### 4.2.2.1 Vorarbeiten

Die Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren zur Hydrierung von Kohle wurde beim Bureau of Mines von 1944 bis 1956 in Autoklaven untersucht<sup>1)</sup>. Die Versuche wurden hauptsächlich ohne Zusatz von Öl durchgeführt. Als Einsatzmaterial dienten zwei Sorten von Kohle; hochflüchtige Pittsburger Gaskohle (76,2% C; 5,0% H; 7,1% O; 1,5% N; 1,3% S; 7,3% Asche; 1,5% Feuchtigkeit) und hochflüchtige Flammkohle aus Wyoming (71,4% C; 5,0% H; 14,2% O; 1,5% N; 0,9% S; 4,0% Asche; 3,0% Feuchtigkeit).

Der Katalysator wurde nach drei Methoden auf die Kohle aufgetragen:

- (a) Katalysatorpulver und Kohle wurden in einer Kugelmühle ca. 6 Stunden gemischt.
- (b) Katalysator und Kohle wurden im Schüttelautoklaven 45 bis 50 Minuten gemischt.
- (c) Der Katalysator wurde dem Kohle-Wasser-Brei durch Imprägnierung zugesetzt und das Wasser bei 105°C entfernt.

Methode (a) erwies sich als wenig vorteilhaft. Mit einem nach Methode (b) hergestellten Kohle/Katalysator-Gemisch wurden unter Hydrierbedingungen von 450°C, 69 at Anfangsdruck bei Raumtemperatur und 1 Stunde Reaktionszeit, optimale Ergebnisse mit Zinn (70% Umsatz) und mit Zinnverbindungen (SnCl<sub>2</sub>) (86% Umsatz) erhalten. Eisensulfat (39% Umsatz) und Ammoniummolybdat (34% Umsatz) als Katalysatoren waren in diesem Fall nicht sehr wirkungsvoll. Hingegen erreichte man mit der "Imprägnierungs"-Methode (c) bei Verwendung dieser Katalysatoren einen relativ hohen Umsatz von ca. 85%. Eine Katalysatorkonzentration von 0,5 bis 1,0% war ausreichend, um einen befriedigenden Umsatz zu erzielen.

Bei den untersuchten Kohlen erwies sich ein Temperaturbereich von 460 bis 490°C als optimal. Die Versuche bestätigten die in Deutschland großtechnisch gemachten Erfahrungen.

#### 4.2.2.2 Kohlehydrierung in einer technischen Versuchsanlage

Im Jahre 1949 wurde eine Versuchsanlage zur Hydrierung von Kohle in Louisiana mit einer Tageskapazität von 23 bis 34 t Benzin gebaut<sup>2)</sup>. Außerdem wurde vom Bureau of Mines ein Entwurf für eine Anlage mit einer Tageskapazität von ca. 3450 Tonnen Produkte ausgearbeitet<sup>3)</sup>.

Es wurde hauptsächlich eine hochflüchtige Wyoming-Flammkohle mit 2,5% Asche, 44,0% Flüchtigen (i.waf) und 79,7% C (i.waf) als Einsatzmaterial verwendet.

Die Durchführung der Hydrierung entsprach weitgehend der in Deutschland bis 1945 im technischen Maßstab angewandten Verfahrensweise. Sumpffphase- und Gasphasehydrierung wurden bei 700 at mit den von der I.G. Farbenindustrie A.G. entwickelten Katalysatoren durchgeführt. Abb. 4-6 bringt ein vereinfachtes Schema, wie es für die projektierte Großanlage angegeben wurde.

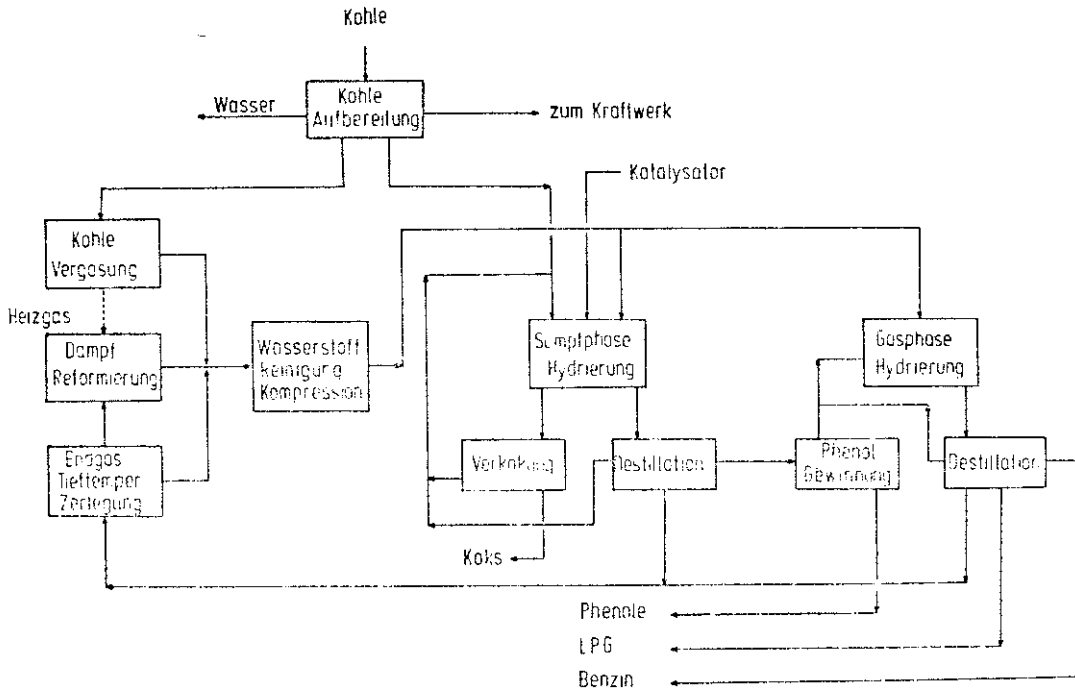


Abb. 4-6: Fließschema des vom Bureau of Mines projektierten Hydrierverfahrens.

Nach der im Schema wiedergegebenen Planung wird die Kohle in der Kohleaufbereitungsanlage auf weniger als 19 mm zerkleinert, anschließend auf weniger als 0,25 mm (max. 15% < 0,07 mm) pulverisiert und bis zu einem Wassergehalt von 1 bis 2% getrocknet. Der pulverisierten, getrockneten Kohle werden eine kleine Menge Katalysator (ca. 2% Eisenoxid oder ca. 0,05% Zinnoxalat) und schweres Gasöl zugemischt, sodaß der Anteil an Festkörper im Schlamm etwa 47% beträgt. Der Kohle/öl-Schlamm wird bei 700 at mit einer kleinen Menge Wasserstoff zum Vorwärmer geleitet. Wenn der Schlamm eine Temperatur von 300°C erreicht hat, werden vorerhitzter Wasserstoff und schweres Öl zugegeben. Der Schlamm wird im Vorwärmer weiter auf 435°C erhitzt und dann zu den Hydrierreaktoren geleitet.

In der Versuchsanlage von Louisiana wurden zwei Reaktoren zur Sumpffphase-Hydrierung hintereinander geschaltet. Für die großtechnische Anlage wurden vier Reihen mit je fünf Reaktoren (Reaktorvolumen ca.  $20 \text{ m}^3$  je Reaktor) vorgeschlagen. Da die Hydrierreaktion stark exotherm ist, wird kalter Wasserstoff an verschiedenen Stellen in den Reaktor geleitet, um die Reaktionstemperatur bei ca.  $482^\circ\text{C}$  zu halten. Bei einer Aufenthaltszeit von 1 bis 2 Stunden soll ein Kohleumsatz (i.waf) von ca. 95% erhalten werden. Das Produkt der Sumpffphasereaktoren wird von Öldampf plus Wasserstoff und Schweröl-Schlamm getrennt. Aus dem Schweröl-Schlamm, der Asche, unreaktierte Kohle und Katalysator enthält, wurde in der Versuchsanlage entweder durch Zentrifugieren oder durch Destillation mit Wasserdampf das Schweröl abgetrennt. Das Schweröl dient zur Herstellung des Kohle/Öl-Schlammes. Der noch Schweröl enthaltende Rückstand wurde bei der Versuchsanlage verworfen. In der projektierten großtechnischen Anlage sollte durch Verkokung des Schweröl-Schlammes Schweröl erzeugt werden. Nach Kondensation der Öldämpfe aus dem gasförmigen Produktstrom wird das Restgas unter Druck mit Öl gewaschen. Da fällt 70-80%iger Wasserstoff an, der als Kreislauf-Wasserstoff (etwa 80% der Gesamtmenge an Hydrier-Wasserstoff) den Sumpffphasereaktoren zugeführt wird. Die durch Kondensation erhaltenen flüssigen Produkte werden in Benzin, leichtes Mitteldestillat, schweres Mitteldestillat und Rückstand zerlegt und nach Entfernung von Phenolen aus dem leichten Mitteldestillat im wesentlichen gemeinsam mit dem Mitteldestillat aus der Gasphase-Hydrierung der Gasphase-Hydrierung zugeführt.

Diese Gasphase-Hydrierung wird bei einem Druck von 700 at und einer Temperatur von  $490 - 500^\circ\text{C}$  durchgeführt. Der Reaktor enthält sechs Katalysatorschichten im Festbett. Die wichtigsten Komponenten des Katalysators sind Molybdän und Chrom auf aktivierter Fullererde. Die Lebensdauer soll über ein Jahr betragen. Die Konstanthaltung der Temperatur erfolgt durch Zusatz von kaltem Wasserstoff. Bei der großtechnischen Anlage sind drei Reihen mit je vier Reaktoren vorgesehen. Das Reaktions-

produkt wird gekühlt und von der Gasphase getrennt, die ohne nennenswerte Reinigung als Kreislaufwasserstoff verwendet werden soll. Das flüssige Produkt wird durch Destillation in Benzin und Mitteldestillat zerlegt, das zum Gasphasereaktor zurückgeführt wird.

In einer Tieftemperaturdestillation der projektierten Großanlage sollten aus einem Restgasstrom nach Waschen mit Wasser und Lauge zur Entfernung von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ , die  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffe abgeschieden werden. Die gleichfalls abgetrennten  $\text{C}_1$ - und  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffe sollten durch Dampfreformieren an einen Nickelkatalysator zur Herstellung von Wasserstoff Verwendung finden.

In der Phenol-Gewinnungsanlage sollte aus der leichten Mitteldestillat-Fraktion nach einem Verfahren, das früher auch in Deutschland angewendet wurde, Phenol gewonnen werden. Die Fraktion wird dazu mit Methanol extrahiert und der Extrakt zur Entfernung von neutralen Verbindungen mit Benzin gewaschen. Durch Destillation können aus dem Methanolextrakt reines Phenol, ortho-Kresol, meta- und para-Kresol und die Xylole abgetrennt werden.

#### 4.2.2.3 Katalysatoren

In der Versuchsanlage in Louisiana wurden für die Sumpffphase-Hydrierung der Kohle Eisenoxid oder Zinnoxalat als Katalysator verwendet. Wegen der hohen Kosten des Zinns wurde für die großtechnische Anlage nur Eisenoxid als Katalysator vorgeschlagen. Für die Gasphase-Hydrierung wurden Chrom und Molybdän auf aktivierter Fullererde als geeigneter Katalysator bezeichnet.

#### 4.2.2.4 Produkte

Die Hauptprodukte der Versuchsanlage, sowie der vorgeschlagenen großtechnischen Anlage sind Benzin, Flüssiggas und Phenol. Aus 100 t Wyoming Kohle (i.waf) können 28 t Benzin, 6 t Flüssiggas und 2 t Phenole erhalten werden. 20% der Kohle (i.waf) dienen zur Wasserstoffherzeugung, 28% für Kraft und Wärme und 15% werden als Verlust gebucht (s. Abb. 2-10).

#### 4.2.2.5 Wasserstoffherzeugung

Der Wasserstoffbedarf liegt bei  $131770 \text{ Nm}^3$  (98%  $\text{H}_2$ ) pro 100 t Kohle (i.waf). Das entspricht ca. 20% des Wasserstoffes, der den Sumpffaser- und Gasphase-Reaktoren zugeführt wird; die restlichen 80% sind Kreislaufwasserstoff. Für die Versuchsanlage in Louisiana wurde der Frischwasserstoff durch Reformieren von Erdgas erzeugt. In der vorgeschlagenen großtechnischen Anlage sollten 16,1% aus Restgasen durch Tieftemperaturzerlegung, 48,7% durch Dampf-Reformierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_1$  und  $\text{C}_2$ ) und die restlichen 35,2% durch Kohlevergasung erzeugt werden. In der Kohlevergasungsanlage sollte pulverisierte Kohle mit Sauerstoff und Wasserdampf bei 25 at vergast werden. Das Produktgas sollte ca. 39%  $\text{H}_2$ , 43% CO und 16%  $\text{CO}_2$  enthalten. Durch zweistufige Konvertierung und Entfernen des Kohlendioxid nach jeder Stufe kann aus einem so zusammengesetzten Gas ca. 94%iger Wasserstoff hergestellt werden.

#### 4.2.2.6 Kosten

Die gesamten Kosten für die projektierte Anlage mit einer Tageskapazität von 3452 t Produkt (2656 t Benzin, 590 t Flüssiggas und 206 t Phenol) wurden im Jahre 1949 mit 242,92 Millionen Dollar veranschlagt. Bei den Herstellungskosten wurde ein Kohlepreis von 3,92 \$ pro Tonne zugrunde gelegt. In Abhängigkeit vom Erlös für Nebenprodukte (Flüssiggas und Phenole) wurden für das Benzin Herstellungskosten zwischen



34,2 \$/t und 47,9 \$/t errechnet (vgl. Kostenberechnungen für die vor 1945 errichteten Anlagen - s. Kap. 2.1.6 - und den dort angegebenen Anstieg des Preisindex Apparatebau 1938-1970).

#### 4.2.3 "H-Coal-Verfahren" der Hydrocarbon Research Inc.

##### 4.2.3.1 Allgemeines

Das "H-Coal-Verfahren" ist eine Weiterentwicklung des "H-Oil-Verfahrens"<sup>4)</sup> der Hydrocarbon Research Inc. unter Benutzung deutscher Erfahrungen auf dem Gebiete der Kohlehydrierung. Die Reaktoren des H-Coal-Verfahrens arbeiten in der Kohlehydrierstufe mit einem "wallenden Katalysatorbett" (ebullating bed), d.h. der Katalysator ist in der sich aufwärts bewegenden Kohle/Öl-Suspension in dauernder Bewegung und gegenüber einem Festbett deutlich aufgelockert. Das verhindert Verstopfungen und ergibt durch guten Stoff- und Wärmeaustausch hohe Raum-Zeit-Ausbeuten. Es wird ein aktiver Trägerkatalysator eingesetzt und damit bereits in einer Hydrierstufe bei gegenüber den alten I.G.-Verfahren niedrigem H<sub>2</sub>-Druck ein hoher Kohle-Umsatz und ein weitgehend von Heteroatomen befreites Produktöl erreicht. Nachteilig ist ein merklicher Verbrauch an dem eingesetzten teuren Katalysator.

Laborversuche zur Durchführung der Kohlehydrierung wurden von Hydrocarbon Research Inc. seit 1963 mit einem Tagesdurchsatz von zunächst 1,2-4,5 und dann 7-11 kg Kohle durchgeführt<sup>5)</sup>. Später wurde eine Versuchsanlage mit einer Tagesleistung von ca. 2,7 t Kohle in Trenton N.J. betrieben. Geplant ist eine Versuchsanlage mit einem Tagesdurchsatz von ca. 227 t Kohle vor dem Bau einer großtechnischen Anlage. Die wirtschaftliche Möglichkeit einer Anlage wurde anhand der Laborversuche im Jahre 1965 vorgelegt<sup>6)</sup> und von der American Oil Co.<sup>7)</sup> geprüft.

#### 4.2.3.2 Einsatzmaterial

Bei Laborversuchen wurden verschiedene Sorten von Gaskohle (Aschegehalt 7,0 bis 11,6%) als Einsatzmaterial benutzt. Weiterhin wurde Braunkohle (Lignit) getestet. Hauptsächlich wurde mit Gaskohle Illinois Nr. 6 der River King Mine gearbeitet.

Auch die vorgeschlagene großtechnische Anlage soll mit dieser Kohle als Einsatzmaterial arbeiten, wobei für die Berechnungen von einem Wassergehalt der Kohle von 10% ausgegangen wird. Die Zusammensetzung der Trockenkohle ist in Tabelle 4-9 wiedergegeben.

Tabelle 4-9: Analyse der Gaskohle Illinois Nr. 6 (wasserfrei)

	Gew. %
Kohlenstoff	70,3
Wasserstoff	4,9
Stickstoff	0,9
Schwefel	3,1
Asche	11,6
Sauerstoff (Differenz)	9,2

#### 4.2.3.3 Hydrierverfahren

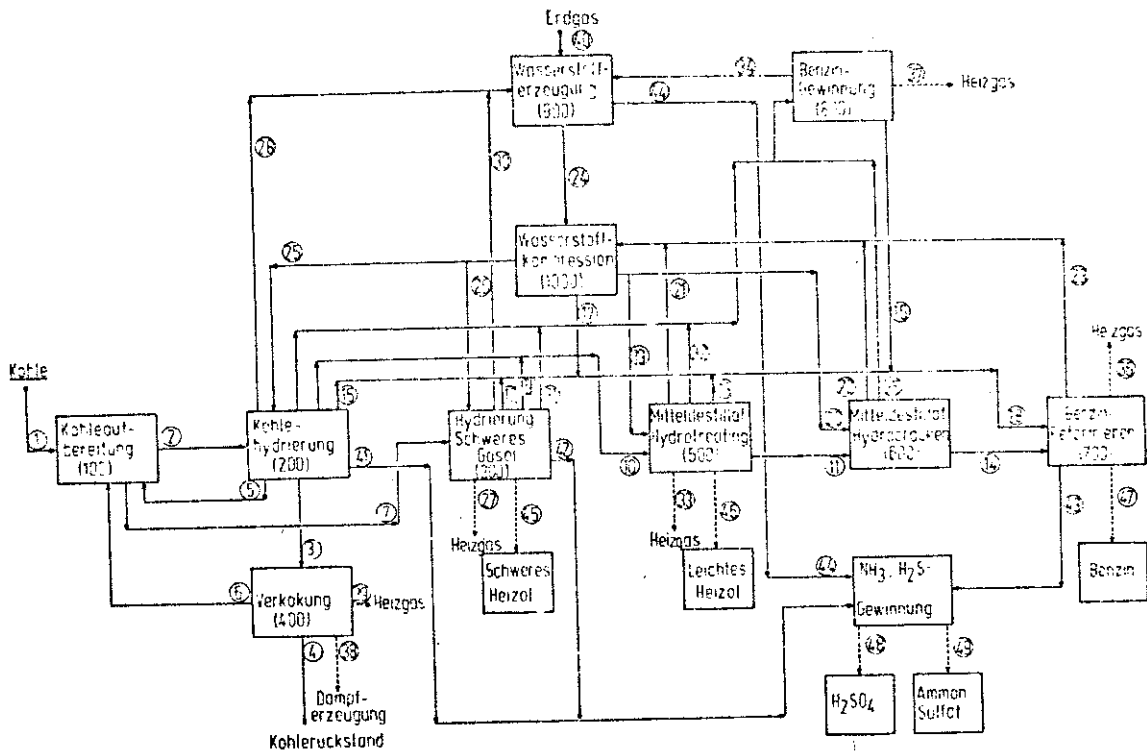
Abb. 4-7 zeigt das Fließschema des vorgeschlagenen großtechnischen Verfahrens. Die Menge der Hauptströme für eine Anlage mit einer Jahresproduktion von 1,28 Mio t (0,78 Mio t Benzin; 0,46 Mio t leichtes Heizöl und 0,04 Mio t schweres Heizöl) sind in Tabelle 4-10 angegeben. Die angegebenen Mengenströme stammen teilweise aus Labordaten der Versuchsanlage; zum Teil beruhen sie auf Analogiebetrachtungen zu Erdölverarbeitungsverfahren.

Tabelle 4-10: Mengen der verschiedenen Ströme gemäß Abb. 2

Ziffer	Menge und Stoff	(gemäß Auslegungsentwurf)
(1)	8684,6 t/Tag	Kohle (10% Feuchtigkeitsgehalt)
(2)	15632,8 t/Tag	trockene Kohle und Kreislauföl 1:1
(3)	3297,8 t/Tag	schweres Gasöl und Kohlehydrierungsrückstand 1:1
(4)	2063,0 t/Tag	Verkokungsrückstand (Aschegehalt 43,95 Gew.%)

Ziffer	Menge und	Stoff	(gemäß Auslegungsentwurf)
(5)	7892,9 t/Tag	(357-524°C)	
(6)	1052,6 t/Tag	(357-524°C)	
(7)	1130,8 t/Tag	(357-524°C)	
(8)	1934,0 t/Tag	(190,6-357°C)	
(9)	608,2 t/Tag	(193,3-343,3°C)	
(10)	2542,3 t/Tag	(190,6-343,3°C)	
(11)	1158,1 t/Tag	(185-338,3°C)	
(12)	322,7 t/Tag	49,4° API	
(13)	16,0 t/Tag	55,5° API	
(14)	1130,3 t/Tag	62,3° API	
(15)	1056,0 t/Tag	49,4° API	
(16)	93,4 t/Tag	76,2° API	
(17)	18,8 t/Tag	60,0° API	
(18)	1506,9 t/Tag	53,1° API	
(19)	$2,82 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	95,00% H <sub>2</sub>
(20)	$1,58 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	95,00% H <sub>2</sub>
(21)	$2,46 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	94,38% H <sub>2</sub>
(22)	$1,19 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	92,80% H <sub>2</sub>
(23)	$0,29 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	87,34% H <sub>2</sub>
(24)	$6,56 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	95,00% H <sub>2</sub>
(25)	$5,50 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	93,93% H <sub>2</sub>
(26)	$0,56 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	95,00% H <sub>2</sub>
(27)	$0,001 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	(Hu - 12708 kcal/Nm <sup>3</sup> )
(28)	$0,38 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	(Hu - 5496 kcal/Nm <sup>3</sup> )
(29)	$1,18 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	(Hu - 11122 kcal/Nm <sup>3</sup> )
(30)	$0,04 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	(Hu - 5060 kcal/Nm <sup>3</sup> )
(31)	$0,13 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	(Hu - 9976 kcal/Nm <sup>3</sup> )
(32)	$0,008 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	(Hu - 11362 kcal/Nm <sup>3</sup> )
(33)	$0,009 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	(Hu - 4812 kcal/Nm <sup>3</sup> )
(34)	$1,19 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	(Hu - 10408 kcal/Nm <sup>2</sup> )
(35)	$0,03 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	(Hu - 12036 kcal/Nm <sup>3</sup> )
(36)	$0,11 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	(Hu - 18523 kcal/Nm <sup>3</sup> )
(37)	$0,12 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	(Hu - 10896 kcal/Nm <sup>3</sup> )
(38)	$1,03 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	(Hu - 347 kcal/Nm <sup>3</sup> )
(39)	$0,04 \times 10^6$	Nm <sup>3</sup> /Tag	(Hu - 11903 kcal/Nm <sup>3</sup> )

Ziffer	Menge und Stoff	(gemäß Auslegungsentwurf)
(40)	$0,23 \times 10^6 \text{ Nm}^3/\text{Tag}$	(Hu - $9481 \text{ kcal/Nm}^3$ )
(41)	115,6 t/Tag $\text{H}_2\text{S}$ , 81,2 t/Tag $\text{NH}_3$ , 1480 t/Tag $\text{H}_2\text{O}$	
(42)	4,5 t/Tag $\text{H}_2\text{S}$ , 4,5 t/Tag $\text{NH}_3$ , 104,3 t/Tag $\text{H}_2\text{O}$	
(43)	3,0 t/Tag $\text{H}_2\text{S}$ , 2,7 t/Tag $\text{NH}_3$ , 26,7 t/Tag $\text{H}_2\text{O}$	
(44)	62,4 t/Tag $\text{H}_2\text{S}$ , 2,3 t/Tag $\text{H}_2\text{O}$ (gasförmig)	
(45)	113,1 t/Tag schweres Heizöl ( $343,3\text{-}524^\circ\text{C}$ )	
(46)	1389,5 t/Tag leichtes Heizöl ( $185\text{-}338,3^\circ\text{C}$ )	
(47)	2353,5 t/Tag Benzin ( $56,8^\circ \text{API}$ )	
(48)	253,7 t/Tag $\text{H}_2\text{SO}_4$ (100%)	
(49)	317,5 t/Tag Ammoniumsulfat	



**Abb. 4-7:** Fließschema des H-Coal-Verfahrens der Hydrocarbon Research Inc.

Im folgenden ist ausführlich eine projektierte Großanlage gemäß Abb. 4-7 beschrieben:

In der Kohle aufbereitungsanlage (Anlage 100) wird die Kohle zerkleinert und pulverisiert (100% kleiner als 0,42 mm und ca. 70% kleiner als 0,07 mm), und im

Wirbelbett mit Abgas getrocknet. Die pulverisierte Kohle wird mit Kreislauföl im Verhältnis 1:1 gemischt.

In der Kohlehydrieranlage (Anlage 200) wird der Kohle-Öl-Schlamm in vier Reaktoren mit wallendem Katalysatorbett hydriert. Diese Reaktoren (Abb. 4-8) sind eine Entwicklung der Hydrocarbon Research Inc. Sie sind ähnlich aufgebaut wie die bereits in technischem Maßstab angewandten H-Oil-Reaktoren. In den Reaktoren wirbelt der Katalysator in der aufwärts fließenden Kohle-Öl-Suspension. Das wallende Bett erlaubt die Zu- und Abfuhr von Katalysator ohne Unterbrechung der Produktion. Die Hydrierung der Kohle erfolgt bei einer Temperatur von  $454^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von 185 at mit Kobalt/Molybdän auf Aluminiumoxid (15%  $\text{MoO}_3$ , 3%  $\text{CoO}$ )-Katalysatoren. In Laborversuchen wurde eine Katalysator-Lebensdauer von einer Tonne pro 2000 t Hydrierkohle ermittelt. Auch das Reaktorvolumen ergab sich aus Labordaten. Als optimaler Durchsatz wurden 0,45 t trockene Kohle pro Stunde pro  $\text{Nm}^3$  Reaktorvolumen ermittelt.

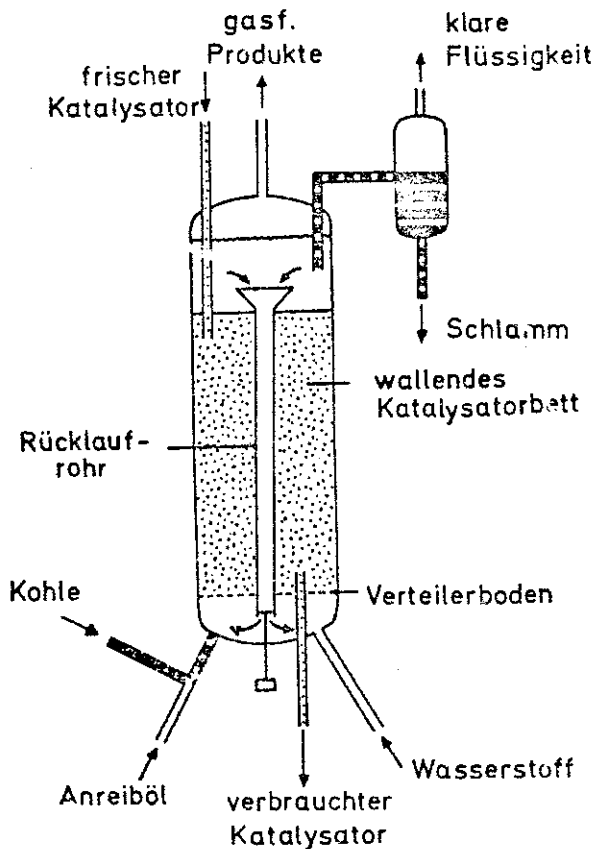


Abb. 4-8: Schematische Darstellung des Reaktors mit "Wallendem Katalysatorbett" (H-Coal-Verfahren der H.R.I.)

Die Verteilung der Reaktionsprodukte ist in Tabelle 4-11 wiedergegeben.

Tabelle 4-11: Produkte der Kohle-Hydrieranlage (H-Coal-Verfahren)

Produkt	Menge, t/100 t trockene Kohle
leichte KW (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> )	9,0
C <sub>4</sub> -191°C	16,0
191°C -357°C	24,7
357°C -524°C	11,2
> 524°C	10,9
nichtreagierte Kohle	9,5
Asche	11,6
H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub>	10,2
H <sub>2</sub> S	2,2

Der Wasserstoffverbrauch, bezogen auf 100%igen H<sub>2</sub>, soll 594 Nm<sup>3</sup> pro Tonne trockene Kohle, d.h. 632 Nm<sup>3</sup>, bezogen auf 94%igen H<sub>2</sub> und eine Tonne trockene Kohle betragen.

Für die Trennung der gasförmigen Produkte vom flüssigen Produkt und der nicht umgesetzten Kohle ist ein Abscheider vorgesehen. Weitere gasförmige Produkte werden kondensiert, und die nicht kondensierbaren Gase von H<sub>2</sub>S, und niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen durch Absorption getrennt. Das Kohle/Öl-Gemisch des Abscheiders wird in zwei Entspannungsverlempfern von gelösten niedrigen Kohlenwasserstoffen befreit. Die Zerlegung des flüssigen Produkts in Benzin, Mitteldestillat und schweres Gasöl erfolgt in einer Trennkolonne. Das schwere Gasöl dient zum Anpassen der Hydrierkohle. Das Kohle/Öl-Gemisch wird weiter durch Abstreifen mit Dampf und durch Entspannung in einer Vakuumkolonne von noch zurückgebliebenem Kreislauföl befreit. Der Rückstand, der nichtumgesetzte Kohleanteile und Öl im Verhältnis 1:1 enthält, gelangt zur Verkokungsanlage. Ein vereinfachtes Fließschema der Kohlehydrieranlage (Anlage 200) gibt Abb. 4-9.

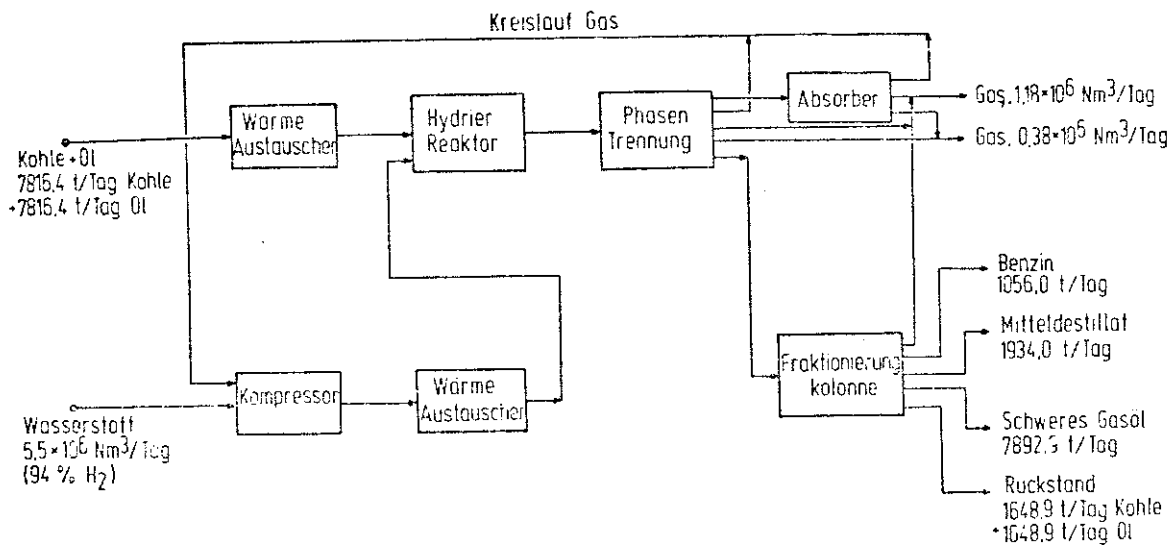


Abb. 4-9: Fließschema der Kohlehydrier-Anlage (H-Coal-Verfahren)

In der Verkokungsanlage (Anlage 400) wird das Kohle/Öl-Gemisch in zwei Wirbelbett-Reaktoren verkocht, wobei Öl mit einem Siedepunkt von mehr als 524°C gespalten wird. Die notwendige Wärme für diese Anlage fällt beim Verbrennen eines Teiles des Kokes in einem Regenerator an. Das Wirbelbett wird durch Dampf in Bewegung gehalten. Nicht kondensierbare gasförmige Produkte dienen als Heizgas. Das kondensierte Öl wird zur Kohleaufbereitungsanlage geleitet. Der Verkokungsrückstand (Aschegehalt 44%) wird mit Wasser abgekühlt.

Das schwere Gasöl von der Kohlehydrieranlage und der Verkokungsanlage wird in der Gasöl-Hydrieranlage (Anlage 300) in Reaktoren mit "wallendem Katalysatorbett" hydriert. Das Schema dieser Anlage ist ähnlich dem der Kohlehydrieranlage. Da keine Versuchsdaten für diese Anlage zur Verfügung stehen, wurde anhand von Daten des H-Oil-Verfahrens der H.R.I. eine Umsetzung von ca. 90% zugrunde gelegt. Die erwartete Produktverteilung der Gasöl-Hydrierung ist in Tabelle 4-12 wiedergegeben. Der Wasserstoffverbrauch soll ca.  $404 \text{ Nm}^3$  100%iger H<sub>2</sub> pro Tonne schweres Gasöl bzw. ca.  $58 \text{ Nm}^3$  100%iger H<sub>2</sub> pro Tonne trockene Kohle betragen, das sind  $61 \text{ Nm}^3$  (95%iger H<sub>2</sub>) pro Tonne trockene Kohle.

Das Produktgas von Anlage 300 wird von niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen,  $H_2S$  und  $NH_3$  befreit und als Kreislauf-Wasserstoff benutzt. Die flüssigen Produkte werden in Benzin, Mitteldestillat und schweres Gasöl getrennt. Ein Teil des schweren Gasöls wird als Produkt (schweres Heizöl) entnommen und der Rest zum Reaktor zurückgeführt.

Tabelle 4-12: Produkte der Gasöl-Hydrieranlage (Sd.-Bereich  $357^{\circ}$ - $524^{\circ}C$ )

Produkt	Menge, t/100 t Gasöl
Leichte KW ( $C_1-C_3$ )	6,5
$C_4$	2,3
$C_5$ - $191^{\circ}C$	28,0
$191^{\circ}$ - $357^{\circ}C$	53,8
$357^{\circ}$ - $524^{\circ}C$	10,0
$H_2O/NH_3/H_2S$	3,0

Das Mitteldestillat (Siedebereich  $191^{\circ}$ - $357^{\circ}C$ ) der Kohle- und der Gasöl-Hydrieranlage werden in Festbettreaktoren hydrierend nachbehandelt (Anlage 500). Verhältnismäßig hohe Drucke und Temperaturen sind notwendig, um die Hauptmengen an Schwefel und Stickstoff zu entfernen und die Aromaten zu hydrieren. Die gasförmigen Produkte werden abgetrennt und die flüssigen Produkte zu Benzin und Mitteldestillat fraktioniert. Ein Teil des Mitteldestillats wird als leichtes Heizöl entnommen und der Rest in Festbettreaktoren (Anlage 600) zu Benzin hydrierend gekrackt.

Das gesamte Benzin der Kohlehydrieranlage, der Gasöl-Hydrieranlage, der Mitteldestillat-Behandlung und der Gaswäsche (Anlage 800) wird in einem Festbettreaktor von Schwefel- und Stickstoffverbindungen und von Phenolen weitgehend befreit. Nach Entfernen von restlichem  $H_2S$  und von Spuren an phenolischen Verbindungen durch Waschen mit Natronlauge wird in Reformierreaktoren ein marktgerechtes Benzin erzeugt (Anlage 700).