

- die Sumpffphase-Hydrierung und
- die Gasphase-Hydrierung.

In der Sumpffphase - so genannt, weil die Reaktionsmasse einen flüssigen, mit Gasblasen durchsetzten Brei mit festen Anteilen bildet - wurde der hochmolekulare Rohstoff in Gegenwart des zum Anpasten verwendeten Öls und von kleinen Mengen meist fein verteilter billiger Katalysatoren unter hohem Wasserstoffdruck zu öligen Zwischenprodukten mit mittleren Molekulargewichten hydrierend abgebaut. Diese Öle, die schon weitgehend von störenden Heteroatomen befreit waren, wurden von nicht umgesetztem Rohstoff und vom Katalysator, der nach einmaliger Verwendung verloren gehen konnte, destillativ abgetrennt. In der zweiten Stufe, der Gasphase, wurden sie zu den Endprodukten mit den gewünschten Molekülgrößen und Eigenschaften hydrierend gespalten. Hier war der Einsatz spezifischer, hochaktiver Katalysatoren mit langer Lebensdauer unerlässlich.

Günstige Ergebnisse mit mitteldeutscher Braunkohle führten 1926 zur Errichtung einer Großversuchsanlage für eine Produktion von 100 000 jato Benzin aus Braunkohle im Werk Leuna des Ammoniakwerkes Merseburg, einer Tochtergesellschaft der IG-Farbenindustrie AG. Die Anlage wurde 1927 angefahren.

2.1.2 Großtechnische Kohlehydrierung bis 1945

Die Entwicklung der großtechnischen Druckhydrierung in Deutschland und die Standorte der Anlagen wurden in erster Linie durch die Lage der zur Verfügung stehenden Rohstoffe - vornehmlich Stein- und Braunkohlen - bestimmt (Tabelle 2-1).

In England betrieb die ICI seit 1935 in Billingham eine Hydrieranlage⁶⁾ mit Steinkohle und Steinkohlenteer als Rohstoffen für die Gewinnung von 150 000 jato Autobenzin, von denen zunächst 2/3 aus Kohle stammten. Später wurde in steigendem Maße Kreosotöl eingesetzt. Der Arbeitsdruck betrug 250 at.

Tabelle 2-1: Überblick über die im Gebiet des Deutschen Reiches errichteten Hydrieranlagen nach dem Stande von 1943/44 5)

| Anfahr-termin | Werk | Lage | Haupt-rohstoffe | Hydrier-verfahren | Druck, at Sumpf-phase | Druck, at Gas-phase | Kapazität in jato Nachverarbeitung | | |
|---------------|--------------|--------------------|-------------------------------------|-------------------|-----------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------------|---------------|
| | | | | | | | Hydrie-rung | DHD x | |
| 1927 | Leuna | Mittel-deutschland | Braunkohle (Braunk. teer) | Sumpf- + Gasphase | 250 | 250 | 650 000 | 400 000 zu 25% in Betrieb | 60 000 |
| 1936 | Böhlen | Mittel-deutschland | Braunk.-Teer | " | 300 | 300 | 250 000 | 200 000 im Bau | 30 000 |
| 1936 | Magde-burg | Mittel-deutschland | Braunk.-Teer | " | 300 | 300 | 220 000 | ---- | ---- |
| 1939 | Zeit-z | Mittel-deutschland | Braunk.-Teer | TTH und MTH xx | 300 | 300 | 280 000 | 200 000 im Bau | ---- |
| 1941 | Wesse-ling | Niederrhein | Braunkohle | Sumpf- + Gasphase | 700 | 300 | 250 000 | ---- | 20 000 im Bau |
| 1942 | Brüx | Sudetenland | Braunk.-Teer | " | 300 | 300 | 600 000 | 300 000 im Bau | 25 000 im Bau |
| 1936 | Schol-ven | Ruhrgebiet | Steinkohle | " | 300 | 300 | 280 000 | 200 000 | 60 000 |
| 1939 | Gelsen-berg | Ruhrgebiet | Steinkohle | " | 700 | 300 | 400 000 | ---- | ---- |
| 1943 | Blech-hammer | Oberschle-sien | Steink. (Teer) | " | 700 | 300 | 420 000 | 200 000 im Bau | 40 000 im Bau |
| 1937 | Wel-heim | Ruhrgebiet | Steink.-Teer | " | 700 | 300 | 130 000 | ---- | ---- |
| 1940 | Lützen-dorf | Mittel-deutschland | Erdölrück-stände Kokereiteer | " | 700 | 700 | 50 000 | ---- | ---- |
| 1940 | Pölit-z | Bez. Stettin | Steinkohle Kokereiteer Erdölrückst. | " | 700 | 300 | 700 000 | 400 000 | 65 000 |

12 Werke

x Druck-Wasserstoff-Dehydrierung
 xx Tief-Temperatur-Hydrierung bzw. Mittel-Temperatur-Hydrierung

2.1.3 Grundlagen der Kohlehydrierung

2.1.3.1 Zusammensetzung von Rohstoffen und Fertigprodukten

Abb. 2-1 zeigt Hauptunterschiede der Zusammensetzung von Kohle und Teer einerseits und von Dieselöl und Benzin andererseits.

| | O, N, S g/100 g C | H g/100 g C | theor. H ₂ -Bedarf in Liter pro kg Benzin |
|--------------------------|----------------------|----------------|--|
| <u>Rohstoffe</u> | | | |
| Esskohle | 5,8 | 4,8 | 1210 |
| Gasflammkohle | 12,6 | 6,5 | 1145 |
| Schwelteer (Gasfl.kohle) | 14,1 | 10,3 | 670 |
| Braunkohle | 39,2 | 7,6 | 1350 |
| Braunkohlenschwelteer | 9,7 | 12,2 | 1030 |
| Erdöl | 1,9 | 14,7 | 246 |
| <u>Produkte</u> | | | |
| Dieselmkraftstoff | | 15,3 | |
| Benzin | | 17,0 | |
| Butan | | 20,8 | |
| CH ₄ | | 33,3 | |

Abb. 2-1: Elementarzusammensetzung von asche- und wasserfreien Rohstoffen und von Fertigprodukten der katalytischen Druckhydrierung⁷⁾

Besonders wichtig ist der Wasserstoffgehalt der Einsatz- und Reaktionsprodukte. Er liegt bei Benzin etwa doppelt so hoch wie bei der Kohle. Die Fertigprodukte sind nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut, während die Kohle darüber hinaus "Heteroatome" wie Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff und ferner Asche enthält. Bei der Kohlehydrierung muß an die von Asche befreite Kohle soviel Wasserstoff angelagert werden, daß

das C/H-Verhältnis der zu erzeugenden flüssigen Kraftstoffe erreicht wird und gleichzeitig die Heteroatome abgespalten werden. In Abb. 2-1 ist der theoretische Wasserstoffbedarf für die Hydrierung der angeführten Rohstoffe zu Benzin angegeben.

Tabelle 2-2 bringt durchschnittliche Molekulargewichte von Rohstoffen und Fertigprodukten der Kohlehydrierung.

Tabelle 2-2: Molekulargewichte von Rohstoffen und Fertigprodukten der Kohlehydrierung 8)

| Rohstoffe | Molekulargewichte | Fertigprodukte | Molekulargewichte |
|--------------------------------|-------------------|----------------|-------------------|
| Steinkohle | > 5 000 | Schmieröl | ca. 400 |
| Steinkohlen-Hochtemperaturteer | ca. 400 | Gasöl | ca. 200 |
| Steinkohlen-Schwelteer | ca. 350 | Leuchtöl | ca. 150 |
| | | Benzin | ca. 100 |
| Braunkohle | > 5 000 | Paraffin | ca. 250 |
| Braunkohlen-Generatorsteer | ca. 350 | Butan | 58 |
| Braunkohlen-Schwelteer | ca. 250 | Methan | 16 |
| Schieferöl } (zum | ca. 320 | | |
| Erdöl } Vergl.) | ca. 400 | | |

Bei der Kohlehydrierung müssen die in den Rohstoffen vorliegenden höhermolekularen zu niedrigermolekularen Produkten abgebaut werden.

In den Kohlen und den höhermolekularen Bestandteilen der Teere liegen z.T. außerordentlich komplexe Verknüpfungen der diese Stoffe aufbauenden Atome vor. In den flüssigen Kraftstoffen hingegen sind die Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffe kettenförmig, gegebenenfalls mit Verzweigungen, oder ringförmig, gegebenenfalls mit Seitenketten, also im ganzen relativ einfach miteinander verbunden. Die Kohlehydrierung muß also auch zu mehr oder weniger weitgehenden Struktur-

änderungen führen.

2.1.3.2 Umsetzungen bei der Kohlehydrierung

Der technische Prozeß wird bei Temperaturen von 400 bis 500°C oder mehr durchgeführt. Bei hohem Wasserstoffdruck sind in diesem Temperaturbereich thermodynamisch stabile Endprodukte im System Kohlenstoff-Wasserstoff nur Methan, Kohlenstoff und Wasserstoff. Da dieser unerwünschte Endzustand sich aber nur sehr langsam einstellt, können im thermodynamischen Sinne instabile Zwischenprodukte, wie die Kohlenwasserstoffe z.B. des Dieselöls oder Benzins, isoliert werden. Die Anwendung spezifischer Katalysatoren ermöglicht darüber hinaus die selektive Bildung bestimmter Produkte.

Bei Aufteilung des Prozeßablaufes in Sumpffphase und Gasphase läuft der Hauptanteil von Spaltung und Hydrierung in der Sumpffphase ab. Das kommt darin zum Ausdruck, daß vom gesamten Wasserstoffverbrauch etwa 3/4 auf die Sumpffphase entfallen. Die hier mit großer Wärmeentwicklung ablaufenden Umsetzungen führen zwar zu weitaus kleineren und wasserstoffreicheren Gebilden, als sie in den eingesetzten Rohstoffen vorliegen; die Struktur der entstandenen Öle ist aber noch in hohem Maße den Strukturen der Rohstoffe ähnlich. So enthalten z.B. Sumpffphase - Mittelöle aus Steinkohlen mehr Bestandteile mit ringförmigen Verbindungen, solche aus Braunkohle dagegen mehr Bestandteile mit kettenförmigen Verbindungen. Die weitere hydrierende Spaltung der in der Sumpffphase entstandenen Spaltstücke, der "Mittelöle", in der Gasphase zu den noch kleineren Molekülen der Benzine erfordert vergleichsweise wenig Wasserstoff und zeigt auch keine so hohen Wärmeeffekte. Bei diesem Teil des Prozesses können weitgehende Strukturänderungen durch besondere Reaktionsführung bewirkt werden. Bei Isomerisierungen wird theoretisch kein Wasserstoff verbraucht, bei der Umwandlung von Paraffinen und Naphthenen in Aromaten wird Wasserstoff abgegeben.

2.1.3.2.1 Reaktionen in der Sumpfphase

In der Sumpfphase reagiert die Kohle bei Temperaturen von etwa 450°C in flüssigem Medium derart mit Wasserstoff, daß bei Aufnahme von 1-2% Wasserstoff zunächst ein lösliches Produkt entsteht. Weitere Spaltung und Wasserstoffanlagerung ergibt destillierbare Öle mit - bei fortschreitender Umsetzung - abnehmenden Molekulargewichten und Siedebereichen.

Abb. 2-2 veranschaulicht diesen Verlauf; als Destillat-Schweröl sind Produkte mit einem Siedepunkt $> 325^{\circ}\text{C}$, als Mittelöl die von $200-325^{\circ}\text{C}$ und als Benzin die unter 200°C siedenden flüssigen Anteile zusammengefaßt. Das Reaktionsgas besteht aus gesättigten Kohlenwasserstoffen des C_1-C_4 -Bereichs. Durch die Sumpfphase-Hydrierung werden ca. $3/4$ des Sauerstoffs und Schwefels und ca. die Hälfte des Stickstoffs der Einsatzkohle entfernt.

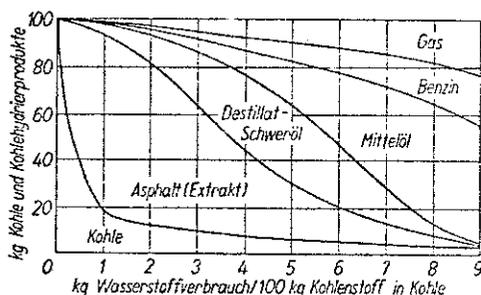


Abb. 2-2: Sumpfphase-Hydrierung von Kohle; Ausbeute und Wasserstoffverbrauch ⁹⁾

Die Reaktionen in der Sumpfphase laufen in einem Temperaturbereich ab, in dem auch die thermische Zersetzung der Kohle sich abspielt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung nimmt bei den Arbeitstemperaturen der Sumpfphase-Hydrierung bei je 10°C Temperatursteigerung um das 1,5fache zu. In Abb. 2-3 ist der Einfluß der Reaktionstemperatur auf den Abbau der Kohle und auf die Zusammensetzung der Produkte wiedergegeben. Danach nehmen mit steigender Temperatur die hydrierende Spaltung der Kohle und der Anteil an niedermolekularen Produkten, auch an unerwünschten gasförmigen

Kohlenwasserstoffen, zu.

In ähnlicher Weise wie eine Temperaturerhöhung wirkt sich auch eine Verlängerung der *V e r w e i l z e i t* der Reaktionsmasse im Ofen aus.

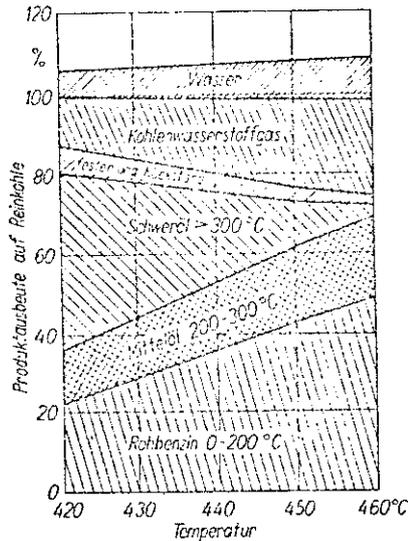


Abb. 2-3: Einfluß der Temperatur auf die Sumpfphase-Hydrierung von Steinkohle; Reaktionszeit 2 h , Druck 200 at (9,10)

Auch der *W a s s e r s t o f f d r u c k* ist von wesentlicher Bedeutung. Durch zunehmende Temperaturen werden Dehydrierungen begünstigt; steigender Wasserstoffdruck wirkt der Wasserstoffabspaltung entgegen und begünstigt die Wasserstoffanlagerung. Höhere Wasserstoffdrucke erlauben ohne Gefahr der Verkokung die Anwendung höherer Temperaturen und ermöglichen somit größere Umsetzungsgeschwindigkeiten und Umsätze. Bei 450°C liegt der Mindestdruck für die Sumpfphase-Hydrierung bei ca. 200 at. Der Einfluß des Druckes wird durch die in Tabelle 2-3 enthaltenen Angaben veranschaulicht; die durch Druckerhöhung bewirkte Steigerung des Abbaus der Kohle ist deutlich, wichtiger aber sind die Zunahme der sog. Ölgewinnleistung und die Erniedrigung der Vergasung und des Asphaltgehaltes.

Tabelle 2-3: Einfluß des Druckes auf die Sumpffphase-Hydrierung von Steinkohle; Einsatz Ruhrsteinkohle 5)

| Druck at | 300 | | 700 | |
|--|-----------------------|-----------------|-----------------------|--|
| Katalysator | Zinnoxalat + Chlor | Eisen- oxide | Zinnoxalat + Chlor | |
| Reaktionstemperatur °C | 465 | 475-480 | 475 | |
| Abbau % | 93 | 96 | 97 | |
| Ölgewinnleistung kg/l/h | 0,18 | 0,27 | 0,32 | |
| Vergasung % (bez. auf Ölgewinn u. Vergasung) | 25 | 21 | 18 | |
| Asphalt im Abschamm, (bez. auf Reinkohle) % | 18 | 11 | 9 | |

Die Katalysatoren für die Sumpffphase-Hydrierung mußten nicht nur schwefelfest, sondern auch billig sein, da sie nur einmal gebraucht wurden und dann als Abfall verloren gingen. Aus diesem Grunde ging man von den zunächst für Teere verwendeten, sehr wirksamen, aber teuren Molybdänverbindungen zu Eisenverbindungen über. Durch Steigerung von Druck und Temperatur konnten hiermit gleichfalls günstige Umsätze und Umsetzungsgeschwindigkeiten erzielt werden. Das Eisen wurde z.B. als Sulfat auf Braunkohlengrude als Träger aufgebracht und durch Alkali ausgefällt.

Für die Braunkohle-Hydrierung fanden verschiedene Eisenoxide wie Luxmasse, Bayermasse und Raseneisenerz als Katalysatoren Verwendung. Ihre Aktivität wurde bei schwefelarmen Braunkohlen durch Schwefelzusatz gesteigert.

Für die Hydrierung von Steinkohlen bei 300 at erwies sich Zinnoxalat (0,06%, bez. auf die Steinkohle) in Verbindung mit Ammoniumchlorid (1,15%, bez. auf die Einsatzkohle) als wirksam. Bei 700 at war die Korrosion durch den aus diesem Katalysator entbundenen Chlorwasserstoff zu stark; daher wurde hier der für Braunkohlen verwendete Eisenkatalysator mit Natriumsulfidzusatz eingesetzt.

2.1.3.2.2 Reaktionen in der Gasphase

In der Gasphase laufen verschiedene Reaktionen ab. Die wichtigste davon ist der hydrierende Abbau der in der Sumpfhase erhaltenen hydrierten Mittelöle zu kleineren und niedriger-siedenden und im Falle der Benzinerzeugung möglichst klopf-festen Produkten. Als solche sind Isoparaffine, Naphthene und Aromaten bekannt. Durch Einsatz von Katalysatoren war es möglich, in der Gasphase unter hohem Wasserstoffdruck ent-weder unmittelbar aus Mittelöl der Sumpfhase oder aus in der Benzinierung erzeugtem Benzin mit geringer Klopfestigkeit durch Spaltung und Umlagerung klopfeste Motorenbenzine zu gewinnen (Verfahren der Aromatisierung und DHD-Verfahren). Voraussetzung war, daß die restlichen Sauerstoff- und Stick-stoffverbindungen der Einsatzprodukte, welche Lebensdauer und Aktivität der Katalysatoren herabsetzten, vor der Benzinierung durch eine entsprechende Vorhydrierung entfernt wurden.

In der Tabelle 2-4 sind für Vorhydrierung, Benzinierung, Aromatisierung und DHD-Behandlung eingesetzte Katalysatoren zusammengestellt. Aus der Übersicht geht die große Bedeutung der Oxide und Sulfide von Molybdän und Wolfram hervor.

Tabelle 2-4: In der Gasphase-Hydrierung eingesetzte Katalysatoren 11)

| Bezeichnung | Verwendung | Zusammensetzung |
|------------------------------|---|---|
| 3510 | Benzinierung, Aromatisierung, Raffination | 53,5% MoO ₃ , 30% ZnO, 16,5% MgO |
| 5058 | Vorhydrierung, MTH- u. TTH-Verfahren | 100% WS ₂ |
| 7846 (ersetzt durch 8376) | Vorhydrierung | 10% MoO ₃ , 3% Ni ₂ O ₃ , 87% Al ₂ O ₃ |
| 8376 | Vorhydrierung, MTH- u. TTH-Verfahren | 25% WS ₂ , 3% NiS, 72% Al ₂ O ₃ |
| 6434 | Benzinierung | 10% WS ₂ auf aktiver Terrana |
| 7019 | Aromatisierung bei 300 at | 15% Cr ₂ O ₃ , 5% V ₂ O ₅ auf A-Kohle |
| 536 | Aromatisierung bei 700 at | 0,6% Mo, 2% Cr, 5% Zn auf aktiver Terrana + 5% S |
| 7360 | DHD-Raffination | 10-12% MoO ₃ auf aktiver Tonerde |
| 5436, 5931 | Hydroforming | 10-12% MoO ₃ auf aktiver Tonerde |
| 7935 | DHD-Raffination | 15% MoO ₃ auf aktiver Tonerde |

2.1.4 Technische Durchführung der Kohlehydrierung

2.1.4.1 Die Einsatzstoffe

Die Kohlen als Einsatzstoffe für die Kohlehydrierung werden in einem gesonderten Kapitel behandelt (vergl. Kap. 3). Im Rahmen der Kohlehydrierung sind Kohlen erwünscht mit einem hohen Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen und einem niedrigen

Gehalt an Heteroatomen und Asche. Die Steinkohlen wurden nach weitgehender Entaschung vorgebrochen, auf 1-2% Wassergehalt getrocknet, fein gemahlen und mit Anreibeöl zu Kohlebrei angerieben, wobei gleichzeitig eine Feinstmahlung erfolgte. Die Rohbraunkohlen, deren Asche sich nur unter Veränderung der Kohlesubstanz chemisch entfernen läßt, wurden nicht entascht, sondern zunächst von ihrem z.T. sehr hohen Wassergehalt (bis zu 60%) auf etwa 5% Restwasser getrocknet und dann wie die Steinkohlen weiterverarbeitet. Der Katalysator wurde, je nach seiner besonderen Beschaffenheit, trocken oder in Lösung zugesetzt.

Der W a s s e r s t o f f für die Hydrierung wurde zum größten Teil aus Kohlenoxid/Wasserstoff-Gemischen gewonnen, die entweder als Wassergas in Wassergas-Generatoren oder durch Umsetzung von getrockneter Braunkohle bzw. von Grude mit Wasserdampf und Sauerstoff im Winkler-Generator oder auch durch Vergasung von Braunkohlenbriketts nach dem Pintsch-Hillebrand-Verfahren hergestellt wurden. (Näheres siehe Kap. 4.1, "Gas-erzeugung"). Durch Konvertierung an Eisenoxid-Chromoxid-Katalysatoren mit Wasserdampf bei etwa 450°C wurde das Kohlenoxid zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt, das durch Waschen weitgehend entfernt wurde.

Als Beispiel für die Zusammensetzung von Frischwasserstoff für die Hydrierung seien folgende Analysendaten genannt ¹²⁾:

| H ₂ | CO ₂ | CO | CH ₄ | N ₂ | |
|----------------|-----------------|-----|-----------------|----------------|-------|
| 97,0 | 0,3 | 0,4 | 0,6 | 1,7 | Vol.% |

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß an den Reinheitsgrad des Wasserstoffs für die Hydrierung keine außergewöhnlichen Anforderungen gestellt werden. Der Wasserstoff soll hochprozentig sein; die Oxide des Kohlenstoffs sind unerwünscht, weil sie während der Hydrierung zu Methan umgesetzt werden und Wasserstoff verbrauchen und u.U. zur Carbonylbildung Veranlassung geben.

Außer den genannten Möglichkeiten zur Gewinnung von Wasserstoff aus Kohle war auch die Umsetzung beim Hydrierprozeß gebildeter gasförmiger Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf über Nickel-Katalysatoren zu Kohlenoxid und Wasserstoff (mit nachfolgender Konvertierung) von Bedeutung. Die Verwendung der Nickelkatalysatoren erforderte jedoch eine sehr weitgehende Reinigung der umzusetzenden Gase von Schwefelverbindungen.

2.1.4.2 Entaschung von Kohle durch Extraktion

Durch Aufschließen der Kohle mit Lösungsmitteln, z.B. einem Gemisch aus 80% Tetralin und 20% Kresol oder Mittelöl, unter Druck ist es möglich, praktisch a s c h e f r e i e n Kohlenextrakt zu erhalten (Pott-Broche-Verfahren)¹³⁾. Eine Versuchsanlage mit einer Tagesleistung von 1 t Steinkohlenextrakt wurde 1935 von der Gewerkschaft Math. Scinnes in Essen-Karnap betrieben. Eine Großversuchsanlage mit einer Tagesleistung von ca. 80-90 t Steinkohlenextrakt wurde Anfang 1938 von der Ruhröl GmbH in Bottrop in Betrieb genommen. Das Einsatzmaterial Feinkohle wurde gemahlen (60-70% Korngröße unter 0,06 mm), getrocknet (Restwassergehalt ca. 1%) und mit einem Lösungsmittel-Mittelöl, das bei der Pechhydrierung erzeugt wurde, im Verhältnis 1:2 gemischt. Das Extrahieren wurde bei einem Druck von 100 at und Temperaturen von 415-435°C in Autoklaven (Gesamtreaktorvolumen ca. 24 m³, Reaktionszeit ca. 1 h) durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wurde bei 150°C durch Filtrieren in Restkohle und Filtrat zerlegt. Von der Restkohle wurde durch Erhitzung bis zu 360°C das restliche Lösungsmittel gewonnen und dem Lösungsmittel-Kreislauf zugeführt. Das Filtrat wurde durch Vakuumdestillation in Lösungsmittel und Extrakt zerlegt. 60-70% des Lösungsmitteldestillats wurden zu dem Lösungsmittel-Kreislauf zurückgeführt und der Rest zur Verarbeitung in der Gasphase der Hochdruckhydrierung verwendet. Der Extrakt (Fp 200-240°C) wurde zur Herstellung entweder von Benzin durch Sumpfphase-Hydrierung oder von Elektrodenkoks durch Verkokung benutzt.

Eine gleichzeitige geringfügige Hydrierung während der Extraktion führt zur Umwandlung eines großen Teils der Steinkohle zu einem festen, schmelzbaren Extrakt oder Bitumen (Uhde-Pfaffmann-Verfahren)¹³⁾.

Bei diesem Verfahren wurde Steinkohle mit mehr als 30% flüchtigen Bestandteilen getrocknet, gemahlen und mit entnaphthalinisiertem Steinkohlenteer-Mittelöl gemischt. Das Kohle/Lösungsmittel-Gemisch wurde beispielsweise in Gegenwart von Koksofengas (55-60% H₂) bei 300 at und 360-410°C extrahiert. Durch Abkühlung auf ca. 200°C und Entspannung wurde das Reaktionsprodukt vom gasförmigen Produkt, Wasser und Leichtöl getrennt. Das flüssige Produkt wurde bei 150°C in Druckfiltern in Restkohle und Filtrat zerlegt. Von dem Filtrat wurden durch Destillation das Lösungsmittel und das nunmehr praktisch aschefreie Primärbitumen gewonnen. Obwohl das Primärbitumen zur Herstellung von Elektrodenkoks oder als Einsatzmaterial für Sumpphase-Hydrierung verwendet werden konnte, wurde es nie in größerer Menge hergestellt. Inwieweit die Kohle bei der Extraktion unter Hydrierbedingungen in flüssige Hydrierprodukte umgewandelt wird, hängt vom H₂-Druck sowie von Temperatur und Verweilzeit ab.

2.1.4.3 Verfahrensschema der Kohlehydrierung

Ein vereinfachter Verfahrensgang der Kohlehydrierung ist in Abb. 2-4 dargestellt.

S u m p f p h a s e : Die vorgetrocknete und vorgebrochene Ausgangskohle mit möglichst nicht mehr als 2-5% Asche wurde gemahlen, mit Schweröl aus dem Prozeß selbst "angerieben" und mit dem Katalysator versetzt. Dieser Brei wurde auf 100°C vorgewärmt und auf den Reaktionsdruck, z.B. 300 oder 700 at, gebracht. Nach Zufuhr von gleichfalls auf diesen Druck komprimiertem Wasserstoff und Kreislaufgas wurde das Gemisch in Wärmetauschern und einem Vorheizer bis kurz unter die Reak-

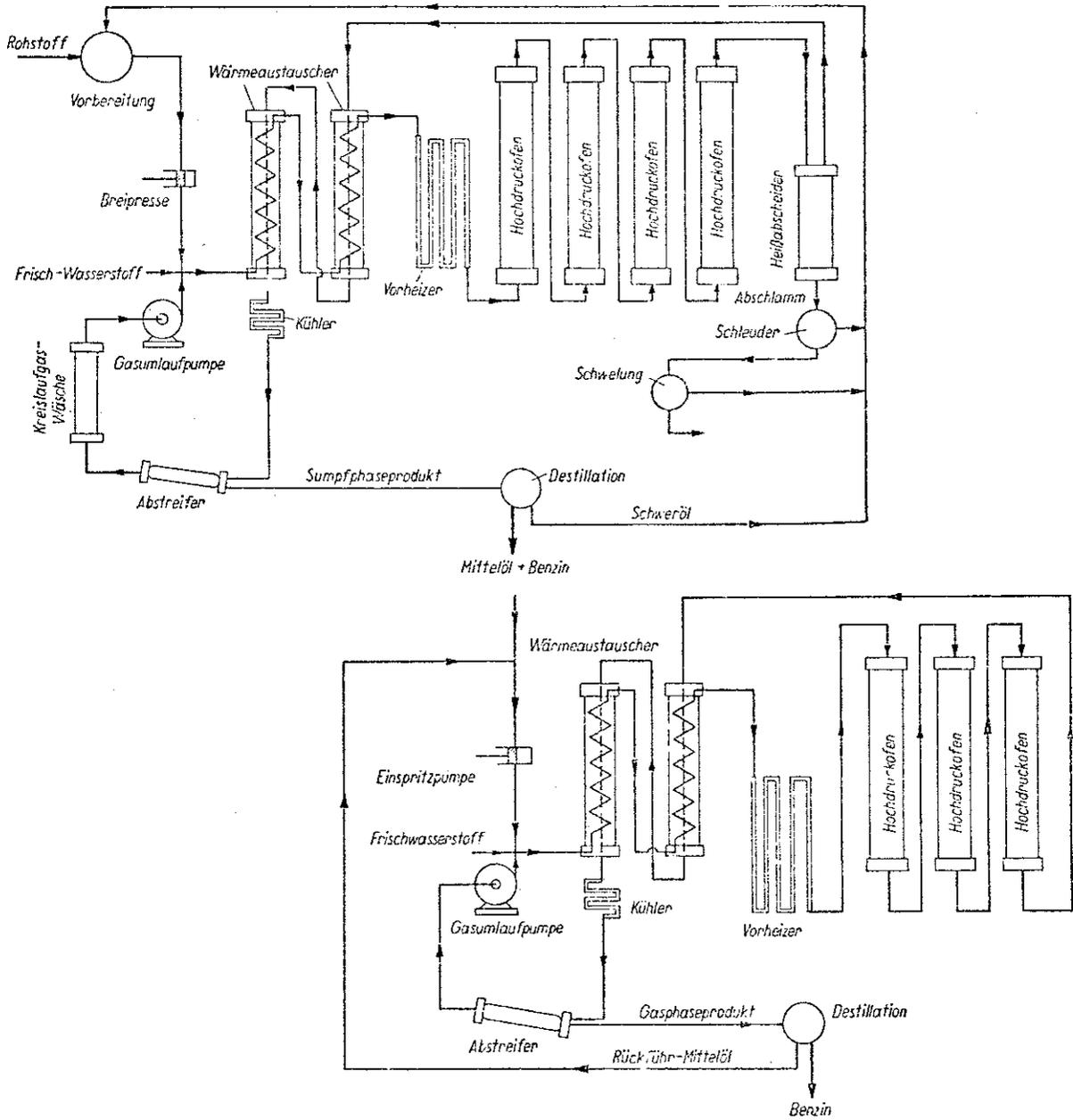


Abb. 2-4: Schema der Kohlehydrierung 5)

tionstemperatur vorgewärmt und in die meist in einer Drei- oder Vierfachkammer zusammengefaßten Hochdruckkufen von 9-13 m³ Reaktionsraum (Abb. 2-5) eingebracht. Nach der bei 450-500°C ablaufenden Umsetzung, die auf etwa 1/2 h begrenzt war und durch Zufuhr von Kaltgas vor dem "Durchgehen" bewahrt werden konnte, gelangten die erhaltenen Produkte in einen

Abscheider. Hier wurden die schwersten, flüssig gebliebenen Öle mit der Restkohle, der Asche und dem Katalysator unten abgezogen und aus diesem Abschlamme durch Schleudern und Abschwelen gewonnen. Die Dämpfe der niedriger siedenden Öle und die gasförmigen Produkte gaben in Wärmetauschern an das Einsatzgemisch und in Kühlern an das Kühlwasser ihre fühlbare Wärme ab und schieden sich im Abstreifer in Flüssigkeit und Gas. Das Gas ging durch die Gasreinigung, in der die gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe sowie Schwefelwasserstoff und Ammoniak ausgewaschen wurden, und wurde nach Zusatz von frischem Wasserstoff im Kreislauf wieder der Reaktion zugeführt. Die abgeschiedene Flüssigkeit wurde nach der Entspannung in Wasser und Öl getrennt; das Öl wurde destillativ in Benzin (bis 170°C siedend), Mittelöl (bis 325°C siedend) und Schweröl (über 325°C siedend) zerlegt. Benzin und Mittelöl gingen, gegebenenfalls nach Extraktion der in ihnen enthaltenen Phenole, Kresole usw., zur Weiterverarbeitung in der Gasphase; das Schweröl wurde als Anreibeöl verwendet.

G a s p h a s e : Das Gemisch aus Einsatzmaterial und Wasserstoff durchströmte nach der Aufheizung die Hochdruckreaktoren (Abb. 2-4 und 2-5b) von oben nach unten. Die Verweilzeit betrug nur einige Minuten. Der Katalysator befand sich auf Rosten. Die Steuerung der Temperatur wurde auch hier durch Kaltgaszugabe vorgenommen. Die Reaktionsprodukte durchströmten Wärmeaustauscher und Kühler und wurden im Abstreifer und in der Destillation in rückzuführendes Kreislaufgas, Rückfuhrmittelöl und Endprodukt, Benzin, aufgetrennt. Sowohl Vorhydrierung als auch Benzinierung und Aromatisierung und DHD-Behandlung liefen nach einem derartigen Schema ab, allerdings jeweils mit Besonderheiten hinsichtlich Katalysator, Temperatur und Reaktionsdruck.