

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 027 962**  
**A2**

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21

Anmeldenummer: 80106290.2

51

Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 10 G 1/06, C 10 G 1/08**

22

Anmeldetag: 16.10.80

30

Priorität: 27.10.79 DE 2943494

71

Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 06.05.81  
Patentblatt 81/18

72

Erfinder: **Krönig, Walter, Dr., Mathildenstrasse 7, D-6200 Wiesbaden (DE)**  
Erfinder: **Kottmann, Alfons, Dr., Menchendahler Strasse 51, D-5090 Leverkusen 3 (DE)**  
Erfinder: **Swodenk, Wolfgang, Dr., Auf dem Broich 5, D-5068 Odenthal (DE)**

64

Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR IT NL**

54

**Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kohle.**

57

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kohle durch spaltende Druckhydrierung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man nach der ersten Hydrierstufe die zwischen und hinter den Wärmetauschern anfallenden Kondensate sammelt, einen Anteil für das Anreibeöl und einen Anteil als Ölgewinn abzieht und beide Anteile ohne zwischengeschaltete Destillation zum Anreiben von Kohle bzw. der Hydrierung in der Gasphase oder Gemischphase zuführt.

**EP 0 027 962 A2**

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen 5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Gai/MKI

Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe  
aus Kohle

Es ist bekannt, gemahlene Kohle durch spaltende Druck-  
hydrierung in der Sumpfhase, gegebenenfalls unter Zusatz  
von Katalysatoren, in destillierbare Produkte überzuführen  
und diese in der Gasphase über fest angeordneten Kataly-  
satoren weiter zu hydrieren.

Dabei wird im allgemeinen die gemahlene Kohle mit einem  
Gemisch aus Mittelöl und Schweröl angerieben. Der gemahle-  
nen Kohle werden Katalysatoren zugesetzt, wenn derartige  
Stoffe nicht bereits ausreichend in der Kohle vorliegen.

10 Der so erhaltene Kohlebrei wird dann zusammen mit Wasser-  
stoff und/oder Kreislaufgas unter Druck gesetzt, aufge-  
heizt und durch einen oder mehrere Reaktionsräume geleitet,  
in denen die sogenannte Sumpfhasehydrierung (1. Hydrier-  
stufe) stattfindet. Die die Sumpfhasehydrierung ver-  
lassenden Produkte werden in einen etwas unterhalb der  
15 Reaktionstemperatur gehaltenen Heißabscheider geführt,  
wo eine Trennung in ein Sumpfprodukt (Abschlamm) einer-  
seits und gas- und dampfförmige Produkte andererseits  
stattfindet. Der Abschlamm enthält die schwersten Ölan-  
20 teile, Asphalte, unumgesetzte Kohleteilchen und gegebenen-  
falls sonstige Feststoffe. Der Abschlamm kann beispiels-  
weise in einer Entspannungsverdampfung mit anschließender  
Vakuumstufe eingedickt (getoppt) werden, z.B. auf einen  
Feststoffgehalt (unlöslich in Benzol) von ca. 40 bis 60%.

25 Das dabei anfallende Destillatöl kann zum Anreiben der

Kohle verwendet werden. Der getoppte Abschlämmlamm kann durch partielle Oxidation in Gegenwart von Wasserdampf bei 1100 bis 1500°C zu einem Gemisch von Kohlenoxiden und Wasserstoff vergast werden, das sich auf Wasserstoff aufarbeiten läßt.

Die den Heißabscheider verlassenden gas- und dampfförmigen Produkte werden in Wärmetauschern gegen eingehenden Kohlebrei und anschließend in einer Schlußkühlung auf nahe Raumtemperatur gekühlt und einem Abstreifer zugeführt, wo die Trennung in flüssige und gasförmige Produkte erfolgt und die gasförmigen Produkte als Kreislaufgas zurückgeführt werden. Die flüssigen Produkte werden auf Normaldruck entspannt und nach Abtrennung der wässrigen Phase einer Destillation bei Normaldruck unterworfen, wobei Benzin, Mittelöl und Schweröl erhalten werden. Jeweils ein Teil des Schweröls und des Mittelöls im allgemeinen zum Anreiben der Kohle eingesetzt. Die verbleibenden Teile und das Benzin, die zusammen den Ölgewinn darstellen, werden im allgemeinen in der Gasphase an fest angeordneten Katalysatoren weiter hydriert.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus Kohle durch spaltende Druckhydrierung gefunden, bei dem man gemahlene Kohle, gegebenenfalls zusammen mit Katalysatoren, mit einem in dem Verfahren selbst anfallenden Gemisch aus Mittelöl und Schweröl anreibt und den so erhaltenen Kohlebrei zusammen mit Wasserstoff unter Druck aufheizt und durch einen oder mehrere Reaktionsräume leitet, die Reaktionsprodukte in einen etwas unterhalb der Reaktionstemperatur gehaltenen Heißabscheider führt, das Sumpfprodukt aus dem Heißabscheider trennt in ein Destillatöl zum Anreiben der Kohle und einen Rückstand, der zu Synthesegas umgesetzt wird, und

die am Kopf des Heißabscheiders abziehenden Gase und Dämpfe gegebenenfalls über einen zweiten Heißabscheider leitet und dann in hintereinandergeschalteten Wärmetauschern kühlt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß  
5 man die zwischen und hinter den Wärmetauschern anfallenden Kondensate in Abstreifern sammelt, aus diesen Kondensaten einen Anteil für das Anreibeöl und einen Anteil als Ölgewinn abzieht und beide Anteile ohne zwischengeschaltete Destillation zum Anreiben von Kohle bzw. der Hydrierung in  
10 der Gasphase oder Gemischtphase zuführt.

Bei diesem Verfahren kann man den Kohlebrei beispielsweise herstellen, indem man im Verfahren anfallende praktisch asphaltfreie Mittel- und Schweröle im Verhältnis Kohle : Öl wie 1 : 1 bis 1 : 3 anreibt. Als Katalysatoren eignen  
15 sich beispielsweise Eisenverbindungen enthaltende Gemische, wie Bayermasse oder Luxmasse (letztere auch in gebrauchter Form), Eisenerze oder Eisensalze. Bayermasse bzw. Luxmasse sind die beim Aufschluß von Bauxit mit Natronlauge bzw. Soda anfallenden Rückstände, die  
20 beispielsweise 48,6 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9,2 %  $\text{SiO}_2$ , 6,0 %  $\text{TiO}_2$ , 0,2 %  $\text{MnO}_2$ , 1,2 %  $\text{CaO}$ , 0,5 %  $\text{MgO}$ , 6,2 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,2 %  $\text{K}_2\text{O}$  und 13 bis 15 %  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten können (s. Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Band 10, Seite 499 (1958)). Als Eisensalz kommt beispielsweise Ferrosulfat  
25 infrage, das in wäßriger Lösung auf die Kohle aufgetränkt werden kann. Die Katalysatoren können beispielsweise in Mengen von 0,5 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte wasser- und aschefreie Kohle (Reinkohle), zugesetzt werden. Wenn die Kohle solche Katalysatorbestandteile bereits ent-  
30 hält, kann der Zusatz von Katalysatoren zum Kohlebrei auch unterbleiben.

Als Kohle für das erfindungsgemäße Verfahren sind beispielsweise Stein- oder Braunkohlen verschiedenster

Abbauggebiete geeignet. Vorzugsweise wird Braunkohle zusammen mit einem Katalysator eingesetzt.

Der Kohlebrei wird zusammen mit Wasserstoff, der im allgemeinen aus Frischwasserstoff und Kreislaufgas besteht, unter Druck gesetzt. Beispielsweise sind 5 Drücke im Bereich 100 bis 400 bar geeignet. Die Aufheizung von Kohlebrei und Wasserstoff kann beispielsweise auf 380 bis 420°C erfolgen. Der Reaktionsraum oder die Reaktionsräume für die Hydrierung in der Sumpf- 10 phase können beispielsweise auf 420 bis 490°C gehalten werden.

Die Reaktionsprodukte aus der Sumpfphasenhydrierung werden einem Heißabscheider zugeführt, der auf einer Temperatur wenig unterhalb der Temperatur der Sumpf- 15 phasenhydrierung gehalten wird, beispielsweise 10 bis 50°C unter der Temperatur der Sumpfphasenhydrierung. Der im Heißabscheider abgeschiedene Schlamm kann nach bekannten Methoden weiterverarbeitet werden. Beispielsweise kann aus ihm durch Entspannungsverdampfung mit 20 nachgeschalteter Vakuumstufe ein Destillat erhalten werden, das zum Anreiben der Kohle (mit-)verwendet werden kann und ein getoppter Schlamm, der zur Wasserstoffgewinnung geeignet ist.

Dem ersten, zuvor beschriebenen Heißabscheider kann gegebenenfalls ein zweiter Heißabscheider nachgeschaltet sein, 25 der beispielsweise 10 bis 30°C niedriger betrieben werden kann als der erste Heißabscheider. Im zweiten Heißabscheider können mitgerissene kleine Anteile an Feststoffen und Asphalten abgeschieden werden. Die im zweiten Heißabscheider 30 abgeschiedenen Stoffe werden im allgemeinen dem Schlamm aus dem ersten Heißabscheider zugefügt.

Die nach dem oder den Heißabscheidern vorliegenden Gase und Dämpfe werden in hintereinandergeschalteten Wärmetauschern gekühlt. Es ist ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß man die zwischen und  
5 hinter den Wärmetauschern anfallenden Kondensate in Abstreifern sammelt. Man kann beispielsweise 3 oder mehr Wärmetauscher verwenden.

Die Wärmetauscher kann man beispielsweise so betreiben, daß in den ersten Wärmetauschern oder dem ersten Wärmetauscher zwischen den Gasen und Dämpfen aus dem oder den  
10 Heißabscheidern einerseits und dem in die erste Hydrierstufe eingesetzten Kohlebrei und/oder dem Kreislaufgas andererseits, ein Wärmeaustausch stattfindet. Den oder die letzten Wärmetauscher betreibt man vorzugsweise mit Wasser  
15 oder Luft als Kühlmittel. Vorzugsweise verwendet man zwei Wärmetauscher für den Wärmeaustausch zwischen den abgehenden Gasen und Dämpfen und den eingehenden Einsatzstoffen Kohlebrei und Kreislaufgas und im weiteren Abkühlungsweg einen oder mehrere Luft- und/oder Wasserkühler.  
20 Zwischen oder nach einzelnen oder allen Wärmetauschern werden die jeweils anfallenden Kondensate abgetrennt, beispielsweise in Abstreifern.

Die Wärmetauscher werden vorzugsweise so betrieben, und die Abtrennung der Kondensate so durchgeführt, daß man  
25 mindestens drei verschiedene Kondensate sammelt. Vorzugsweise arbeitet man so, daß man ein Schwerölkondensat, das im wesentlichen über  $325^{\circ}\text{C}$  siedet, ein Mittelölkondensat, das im wesentlichen zwischen  $180$  und  $325^{\circ}\text{C}$  siedet und ein Benzinkondensat, das im wesentlichen  
30 zwischen  $30$  und  $180^{\circ}\text{C}$  siedet, sammelt. Selbstverständlich ist es auch möglich, mehr als die drei vorgenannten Kondensate abzutrennen, beispielsweise zwei Schwerölkondensate, zwei Mittelölkondensate und/oder zwei Benzin-

kondensate. Die vorstehend angegebenen Siedebereiche für einzelne Kondensate beziehen sich auf Normaldruck und stellen Richtwerte dar, von denen auch größere Abweichungen möglich sind.

- 5 Die nach der Abtrennung der Kondensate verbleibenden gasförmigen Anteile, die wesentliche Mengen Wasserstoff enthalten, werden vorzugsweise als Kreislaufgas vor die Sumpfphasenhydrierung zurückgeführt. Wasser fällt fast ausschließlich im Benzinkondensat an, scheidet sich dort  
10 als untere unlösliche Phase ab und kann getrennt von der Kohlenwasserstoffphase abgezogen werden. Gegebenenfalls kann die Abtrennung der wässrigen Phase auch in einem nachgeschalteten Absetzbehälter vorgenommen werden. Die Regulierung der Siedegrenzen der Kondensate kann auf  
15 verschiedene Weise erfolgen. Beispielsweise kann man die Siedegrenzen der Kondensate durch die Auslegung der Wärmetauscher beeinflussen. Weiterhin kann man die abgetrennten, hochsiedenden und noch heißen Kondensate oder Teile davon, beispielsweise das Schwerölkondensat, durch Wärmeaustausch  
20 gegen Wasserstoff kühlen und den so erhitzten Wasserstoff in Mengen, die auf die Erfordernisse abgestimmt sind, dem Kohlebrei zuführen, beispielsweise bevor dieser die ersten Wärmetauscher oder den ersten Wärmetauscher passiert. Vorzugsweise wird für die Erhitzung des Kreis-  
25 laufgases derjenige Anteil des Schwerölkondensats verwendet, der zum Anreiben der Kohle zurückgeführt wird.

Die Trennschärfe zwischen den einzelnen Kondensaten kann erhöht werden, wenn man die Kondensate in Abscheidern  
abtrennt und anschließend einzeln in Rückflußkühlern  
30 gegen Kreislaufgas kühlt. Wenn der Wärmeaustausch zwischen dem Schwerölkondensat oder Teilen davon und dem Kreislaufgas das Schwerölkondensat oder Teile davon für die weitere Verwendung, z.B. als Anreibeöl für die Kohle, noch nicht

genügend abgekühlt hat, so kann das Schwerölkondensat oder Teile davon, beispielsweise durch Luftkühlung, weitergekühlt werden.

5 Aus den wie vorstehend beschrieben erhaltenen Schweröl- und Mittelölkondensaten entnimmt man im allgemeinen die vorgesehenen Anreibeölmengen. Die verbleibenden Anteile des Schweröl- und Mittelölkondensats stehen zusammen mit dem Benzinkondensat als Ölgewinn zur Weiterverarbeitung zur Verfügung. Der Ölgewinn kann ohne wesentliche Druck-  
10 entlastung und Temperaturerniedrigung der Hydrierung in der Gasphase oder Gemischtphase zugeführt werden. Im allgemeinen wird man den vereinigten Ölgewinn als Ganzes in die weitere Hydrierung einsetzen. Soll diese unter aromatisierenden Hydrierbedingungen betrieben werden,  
15 ist es vorteilhaft, das Benzinkondensat getrennt raffinierend zu hydrieren.

In besonderen Fällen kann es vorteilhaft sein, einzelne Kondensate, insbesondere das Benzinkondensat, auf Normaldruck zu entspannen und damit zu entgasen.

20 Die Hydrierung in der Gasphase oder Gemischtphase (zweite Hydrierstufe) wird vorzugsweise an fest angeordneten Katalysatoren durchgeführt. Diese Hydrierung kann beispielsweise bei 100 bis 400 bar und als raffinierende Hydrierung bei 340 bis 420°C oder als spaltende Hydrierung bei  
25 420 bis 480°C durchgeführt werden.

Als Katalysatoren für die zweite Hydrierstufe eignen sich beispielsweise Oxide, Sulfide oder Phosphate der Metalle der VI. oder VIII. Gruppe des periodischen Systems, wie Wolfram oder Molybdän, gegebenenfalls im Gemisch mit

Oxiden oder Sulfiden der Eisengruppe, zweckmäßigerweise aufgebracht auf Träger, wie Aluminiumoxid und dessen Spinellen, natürlichen oder synthetischen Bleicherden, insbesondere Zeolithen. Auch Platin und Rhenium sind als  
5 Hydrierkatalysatoren geeignet. Vorzugsweise werden in dieser Hydrierung hochaktive Katalysatoren verwendet, beispielsweise Nickel/Wolfram-Sulfid auf Trägern. Um derartigen Katalysatoren die hohe Aktivität über längere Zeiträume zu erhalten, ist ein gewisser  $H_2S$ -  
10 Partialdruck während dieser Hydrierung nötig. Die Einsatzprodukte in die Hydrierung sollten deshalb einen Schwefelgehalt in der Größenordnung von etwa 0,1 bis 1 % aufweisen. Ein solcher Schwefelgehalt kann gegebenenfalls auch durch Zugabe von Schwefel oder  
15 Schwefelverbindungen aufrecht erhalten werden.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte aus dieser Hydrierung kann auf übliche Weise erfolgen, insbesondere durch Zerlegung in die gewünschten Fraktionen durch eine Destillation bei Normaldruck. Die Produkte bestehen aus  
20 wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen frei von Nebenbestandteilen wie Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelverbindungen. Sie können als Fertigprodukte verwendet werden, sind aber auch voll geeignet zum Einsatz zur Weiterverarbeitung in den in der Erdölindustrie üblichen Verfahren,  
25 wie katalytisches Cracken und Reformen, Hydrocracking, thermisches und pyrolytisches Cracken.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen vor allem darin, daß man nach der ersten Hydrierstufe die Destillation der kondensierten Gase und Dämpfe, die  
30 gemäß dem Stand der Technik bei Normaldruck durchgeführt wird, vermeidet. Außerdem kann das Pumpen auf Reaktions-

druck für diejenigen Fraktionen aus der ersten Hydrier-  
stufe entfallen, die in die zweite Hydrierstufe einge-  
setzt werden. Indem die Schweröl- und Mittelölkondensate  
noch heiß in die Hydrierung mit fest angeordnetem Kataly-  
5 sator eingebracht werden, treten wesentliche Energie-  
einsparungen beim Aufheizen auf Reaktionstemperatur ein.  
Es sei auch erwähnt, daß nach der Sumpfphasenhydrierung  
bei getrenntem Anfall des Benzinkondensats die Abtrennung  
10 der wässrigen Phase wegen der größeren Dichteunter-  
schiede wesentlich einfacher ist als bei der einstu-  
figen Kondensation der kondensierbaren Produkte aus  
den Gasen und Dämpfen des Heißabscheiders.

Beim Einsatz von Braunkohle können nach der Gasphasen-  
hydrierung Produkte erhalten werden, die praktisch frei  
15 von Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel sind und bei  
denen die Benzinfraktion über 13,4, die Mittelölfraktion  
über 12,6 und die Schwerölfraktion über 11,8 Gew.-%  
Wasserstoff enthalten. Solche Produkte sind besonders  
geeignet für das pyrolytische Cracken zur Herstellung  
20 von chemischen Grundstoffen, vornehmlich Olefinen und  
Aromaten.

## Beispiel 1

106,5 t getrocknete Rheinische Braunkohle, entsprechend 100,0 t Reinkohle (wasser- und aschefrei) werden mit 3 t Bayermasse der Zusammensetzung 48,6 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9,2 %  $\text{SiO}_2$ , 6,0 %  $\text{TiO}_2$ , 0,2 %  $\text{MnO}_2$ , 1,2 %  $\text{CaO}$ ,  
5 0,5 %  $\text{MgO}$ , 6,2 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,2 %  $\text{K}_2\text{O}$  und 13 - 15 %  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und mit 150 t Öl aus der ersten Hydrierstufe, bestehend aus 20 t Vakuumdestillat (aus der Abschlammdestillation), 45,1 t Mittelölkondensat und 84 t Schwerölkondensat, zu einem Kohlebrei angerieben. Der Kohlebrei  
10 wird auf den Betriebsdruck von 300 bar gebracht und zusammen mit Frischwasserstoff und Kreislaufgas über Wärmetauscher und einen Vorheizer auf  $430^\circ\text{C}$  aufgeheizt und in den Hydrierreaktor eingebracht, wo die Hydrierung bei  $470^\circ\text{C}$  erfolgt unter Wasserstoffaufnahme  
15 von 4,5 t. Aus dem Reaktor gelangen die Reaktionsprodukte in einen auf  $435^\circ\text{C}$  gehaltenen Heißabscheider, wo die Trennung erfolgt in ein Sumpffaseprodukt (Abschlamm) einerseits, das durch Entspannungsverdampfung in Vakuumdestillat und getoppten Abschlamm übergeführt wird, und  
20 den aus dem oberen Teil abziehenden Gasen und Dämpfen, die einen Teil ihrer latenten Wärme in zwei hintereinander geschalteten Wärmetauschern an das eingehende Gemisch von Kohlebrei, Kreislaufgas und Frischwasserstoff abgeben. In dem ersten Wärmetauscher werden die Gase und Dämpfe auf  
25  $350^\circ\text{C}$  abgekühlt, wobei 96,2 t Schweröl kondensieren, die in einem ersten Abstreifer aufgenommen werden. In dem zweiten Wärmetauscher erfolgt die Abkühlung auf  $225^\circ\text{C}$ , wobei 72,3 t Mittelöl kondensieren, die in einem zweiten Abstreifer aufgenommen werden. In der Schlußkühlung wird  
30 die Temperatur auf  $40^\circ\text{C}$  erniedrigt, wobei 7,5 t Benzin kondensieren, die in einem dritten Abstreifer aufgenommen werden. Außerdem entstehen 10 t gasförmige Kohlenwasser-

- stoffe C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>. Von dem Schwerölkondensat werden 84 t entnommen und nach Abkühlung in einem Wärmetauscher gegen Kreislaufgas sowie anschließende Luftkühlung auf Normaldruck entspannt und als Teil des Anreibeöls eingesetzt.
- 5 Vom Mittelölkondensat werden 45,1 t nach Abkühlung und Entspannung als Anreibeölkomponente verwendet. Als Ölgewinn werden aus den drei Abstreifern abgezogen: 12,2 t Schweröl, 27,2 t Mittelöl und 7,5 t Benzin und ohne Druckentlastung und Temperaturerniedrigung der zweiten Hydrierstufe mit
- 10 fest angeordnetem Katalysator zugeführt. Die Hydrierung des vereinigten Ölgewinns (46,9 t) in der zweiten Hydrierstufe erfolgt im Wasserstoffkreislaufgas bei 420°C und 290 bar über Nickel-/Wolfram-Sulfid auf Aluminiumoxid unter einer Wasserstoffaufnahme von 1,6 t. Nach Abkühlung
- 15 auf 40°C und Abtrennung des Kreislaufgases in einem weiteren Abstreifer werden erhalten: 12,1 t Benzin, 21,7 t Mittelöl und 10,7 t Schweröl.

### Beispiel 2

- Die nach Beispiel 1 erhaltenen 12,1 t Benzin, 21,7 t
- 20 Mittelöl und 10,7 t Schweröl werden getrennt der Pyrolyse (steam cracking) unterworfen, und zwar in getrennten Kracköfen und gemeinsamer Kondensation. Die Pyrolysebedingungen sind folgende:

Bedingungen	Benzin	Mittelöl	Schweröl
25 Gewichtsverhältnis Wasserdampf : Einsatzöl	0,5	0,6	0,7
Pyrolysetemperatur (°C)	830	820	810
Verweilzeit auf Temperatur (Sekunden)	0,20	0,17	0,15

Die erzielten Ausbeuten aus der Pyrolyse (steam cracking) sind folgende (für den gesamten Einsatz von 44,5 t):

	<u>Produkt</u>	<u>Tonnen</u>
	Wasserstoff	0,44
5	Methan	6,34
	Äthylen	13,26
	Propylen	6,25
	Butadien	2,22
	C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> -Aromaten	5,45
10	andere Kohlenwasserstoffe im Bereich C <sub>4</sub> bis 200°C	4,68
	- im Bereich über 200°C	5,89
	<u>Summe</u>	<u>44,53</u>

Das Verhältnis der Olefine zu den Aromaten läßt sich zu Gunsten der Aromaten verschieben, wenn man die Benzin-  
 15 fraktion aus der Hydrierung zuvor katalytisch reformiert, die Aromaten aus dem Reformat durch Extraktion gewinnt und das Raffinat in die Pyrolyse einbringt. Es empfiehlt sich, zusätzlich die Kohlenwasserstoffe Äthan, Propan  
 20 und n-Butan aus beiden Hydrierstufen durch steam cracking in bekannter Weise in Olefine zu spalten.

Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kohle durch spaltende Druckhydrierung, bei dem man gemahlene Kohle, gegebenenfalls zusammen mit Katalysatoren, mit einem bei dem Verfahren selbst anfallenden Gemisch aus Mittelöl und Schweröl anreibt und den so erhaltenen Kohlebrei zusammen mit Wasserstoff unter Druck aufheizt und durch einen oder mehrere Reaktionsräume leitet, die Reaktionsprodukte in einen etwas unterhalb der Reaktionstemperatur gehaltenen Heißabscheider führt, das Sumpfprodukt aus dem Heißabscheider trennt in ein Destillatöl zum Anreiben der Kohle und einen Rückstand, der zu Synthesegas umgesetzt wird, und die am Kopf des Heißabscheiders abziehenden Gase und Dämpfe gegebenenfalls über einen zweiten Heißabscheider leitet und dann in hintereinander geschalteten Wärmetauschern kühlt, dadurch gekennzeichnet, daß man die zwischen und hinter den Wärmetauschern anfallenden Kondensate in Abstreifern sammelt, aus diesen Kondensaten einen Anteil für das Anreibeöl und einen Anteil als Ölgewinn abzieht und beide Anteile ohne zwischengeschaltete Destillation zum Anreiben von Kohle bzw. der Hydrierung in der Gasphase oder Gemischtphase zuführt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens 3 verschiedene Kondensate sammelt.

- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Schwerölkondensat, das im wesentlichen oberhalb  $325^{\circ}\text{C}$  siedet, ein Mittelölkondensat, das im wesentlichen zwischen  $180$  und  $325^{\circ}\text{C}$  siedet und ein Benzinkondensat, das im wesentlichen im Bereich zwischen  $30$  und  $180^{\circ}\text{C}$  siedet, sammelt.
- 5
- 4) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das heiße Schwerölkondensat im Wärmeaustausch gegen Wasserstoff gekühlt und der so erhitzte Wasserstoff dem Kohlebrei zugeführt wird.
- 10
- 5) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den abgezogenen Ölgewinn ohne wesentliche Druckentlastung und Temperaturerniedrigung der Hydrierung in der Gasphase oder Gemischtphase zuführt.
- 15
- 6) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in der Gasphase oder Gemischtphase an fest angeordneten Katalysatoren durchführt.
- 7) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein hochaktiver Hydrierkatalysator ist, dessen Aktivität gegebenenfalls durch Zugabe von Schwefel oder Schwefelverbindungen aufrecht erhalten wird.
- 20