
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8006597**

Nederland

⑲ **NL**

⑤4 **Werkwijze voor het met waterstof extraheren van kool met een gasvormig oplosmiddel.**

⑤1 Int.Cl³: C10G 1/04.

⑦1 Aanvrager: Coal Industry (Patents) Limited te Londen.

⑦2 Uitvinder(s): - -

⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8006597.

②2 Ingediend 3 december 1980.

③2 Voorrang vanaf 14 december 1979.

③3 Land van voorrang: Groot-Brittannië (GB).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 7943239 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 16 juli 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het met waterstof extraheren van kool met een gasvormig oplosmiddel.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de behandeling van kool, meer in het bijzonder op de behandeling van kool met een oplosmiddel, dat boven zijn kritische temperatuur is.

5 De technieken van gasextraktie, ook bekend als superkritische extraktie, zijn in de techniek bekend. Gevonden werd, dat een koolprodukt geëxtraheerd kan worden voor het vormen van een gasfase-oplossing wanneer fijnverdeelde kool in aanraking wordt gebracht met een stof, die superkritisch is, dat wil zeggen boven zijn kritische
10 temperatuur en in het algemeen boven zijn kritische druk. Hoewel in het algemeen opbrengsten merkbaar lager zijn dan wanneer kool geëxtraheerd wordt met een vloeistof, maakt gasextraktie een relatief gemakkelijke scheiding mogelijk van het extrakt van het achterblijvende vaste residu (verkolingsrest) en maakt eveneens de relatief
15 gemakkelijke winning mogelijk van het geëxtraheerde koolprodukt door precipitatie uit de gasfase-oplossing door de druk of de temperatuur van de oplossing te verlagen.

In het Britse octrooischrift 1.482.690 wordt een werkwijze beschreven voor de extraktie met waterstof van kool, die het gebruik
20 inhoudt van een gasvormig oplosmiddel bij aanwezigheid van een waterstofdonor. Dit octrooischrift was gebaseerd op de ontdekking, dat het gebruik van waterstofdonors als toevoegsels aan superkritische gasen bij de gasextraktie van kool het mogelijk maakt de opbrengst aanzienlijk te verbeteren ten opzichte van de opbrengsten, die ver-
25 kregen worden onder toepassing van superkritische gasextraktie zonder hydrogenering. Opbrengsten tot 38% droge asvrije kool zijn beschreven bij toepassing van een extraktiemiddel van 10% tetraline in tolueen.

Gevonden werd nu, dat het onder bepaalde geselecteerde omstandigheden mogelijk is opbrengsten te bereiken in de ordegrootte van
30 50% of hoger; dit heeft een aanzienlijke commerciële betekenis, zoals later zal worden besproken.

Dienovereenkomstig verschaft de onderhavige uitvinding een werkwijze voor de extraktie met waterstof van kool, welke werkwijze ex-
35 traktie van kool bij een temperatuur binnen het traject van 420 - 500°C, met een gasvormig oplosmiddel, dat ten minste 25 gew.% van een waterstofdonor onder een druk van meer dan 100 bar bevat, het

8006597

scheiden van het extrakt in de gasfase van het vaste stoffen-residu en daarna het scheiden van de geëxtraheerde produkten uit de gasfase-oplossing door verlaging van temperatuur en/of druk omvat.

De kool kan een ligniet, bruinkool, sub-bitumineuze of bitumineuze kool zijn, maar is bij voorkeur een sterk vluchtige bitumineuze kool, bij voorkeur met een gehalte vluchtige bestanddelen van meer dan 30 gew.% van de droge asvrije kool.

Het oplosmiddel kan geheel een waterstofdonor of mengsel van waterstofdonors zijn of kan een mengsel zijn van een gebruikelijk oplosmiddel of oplosmiddelen, dat boven zijn of hun kritische temperatuur (temperaturen) bij de vermelde reactietemperatuur moet zijn, tezamen met een waterstofdonor. Vele waterstofdonors zijn bekend op het gebied van extraktie van kool met vloeibaar oplosmiddel en kunnen bij de onderhavige uitvinding worden gebruikt. Tot bijzonder geschikte produkten behoren echter tetraline en de alkylderivaten ervan, en eveneens ten dele gehydrogeneerde fenantrenen en antracenen en hun alkylderivaten. De waterstofdonor wordt gebruikt bij een temperatuur boven zijn kritische temperatuur of kan, indien gemengd met een ander oplosmiddel of andere oplosmiddelen, in gasfase-oplossing zijn. Vele superkritische oplosmiddelen zijn in de techniek voorgesteld en deze kunnen enkelvoudige verbindingen zijn zoals toluen, of mengsels, zoals technische oplosmiddelen op petroleumbasis.

Terwijl het bij experimenteel werk op laboratoriumschaal doelmatig kan zijn als oplosmiddel een enkelvoudige waterstofdonor of een eenvoudig mengsel van een waterstofdonor en een enkelvoudige verbinding te gebruiken, zal het voor een fabriek, die op grote schaal werkt, het meest geschikt zijn als oplosmiddel een vloeistof verkregen bij de werkwijze te gebruiken. De werkwijze geeft ten dele gehydrogeneerd koolprodukt, dat verwerkt kan worden tot chemische toevoeren of vloeibare brandstoffen, doelmatig door verdere hydrogenering, bijvoorbeeld hydrogenering onder gebruikelijke omstandigheden over een hydrokraakkatalysator. Gebleken is, dat een fraktie van het gehydrogeneerde extrakt inderdaad een zeer bevredigend oplosmiddel is voor de werkwijze van de uitvinding, aangezien het gehydrogeneerde extrakt produkt bevat, dat in staat is als waterstofdonors te werken.

Inleidende onderzoeken geven aan dat een oplosmiddel, dat 25 - 35 gew.% waterstofdonor bevat, in staat is een extraktopbrengst te bereiken van 50 - 55 gew.%. Elke passage van oplosmiddel zal de hoeveelheid waterstofdonor verminderen met een klein percentage aan-

8006597

gezien de waterstofdonor zijn waterstof afgeeft aan het koolprodukt en daarom is een voorzichtige hydrogenering voor het regenereren van het oplosmiddel noodzakelijk vóór het in kringloop brengen. Een dergelijke hydrogenering kan op talrijke wijzen worden uitgevoerd en de deskundige zal de meest geschikte bepalen door een rechtstreekse proef. Aanvullen oplosmiddel zal doelmatig een gehydrogeneerde extraktfractie zijn, bij voorkeur een middelmatige of zware fractie, zoals een fractie van 170 - 250°C.

De bij de werkwijze van de uitvinding toegepaste druk is aanzienlijk hoger dan werd voorgesteld in eerder werk bij gasextractie, waarbij drukken dicht bij de kritische druk van het gekozen oplosmiddel waren. Verondersteld wordt, dat het gebruik van hoge druk, doelmatig in het traject van 100 - 300 bar, een hoofdfactor is bij het bereiken van hoge opbrengsten en bij het vermijden van moeilijkheden. Een zeer ernstig probleem bij toepassing van een oplosmiddel, dat een waterstofdonor bevat onder omstandigheden zoals hiervoor gesuggereerd, is dat de kool de neiging heeft zacht te worden en te zwellen, en dit kan een zodanige mate bereiken, dat het reactiereservoir en het samenhangende leidingstelsel geblokkeerd wordt. Gevonden werd dat onder de omstandigheden van de uitvinding een grote verhouding waterstofdonor gebruikt kan worden zonder dat opzwellen van kool ontmoet wordt. Verondersteld wordt, dat de verhoogde druk de dichtheid van het gasvormige oplosmiddel vergroot en het oplosvermogen ervan vergroot en vloeistoffen, die uit de kooldeeltjes treden, worden dus sneller in oplossing genomen eerder dan op de kool te blijven en deze zacht te maken. Deze onderdrukking van ongewenste effecten wordt eveneens gezien bij toenemende temperatuur bij een bepaald^{de} druk. Bij extractie bijvoorbeeld van een zeer vluchtige bitumineuze kool uit Daw Mill Colliery, England, kan tot 40% tetraline in toluen bij 420°C en 200 bar worden opgenomen ter vermindering van opzwellen, wanneer echter de temperatuur tot 450°C wordt verhoogd is er geen grens aan de hoeveelheid tetraline, die kan worden opgenomen.

De gewichtshoeveelheid oplosmiddel bedraagt geschikt 2 - 20:1, bij voorkeur 4 - 10:1 betrokken op het droge asvrije gewicht van te extraheren kool.

De kool is bij voorkeur in fijnverdeelde vorm, evenwel wordt de afmeting niet kritisch bepaald door proceseisen, eerder is deze afhankelijk van de apparatuur grootte en het type, dat wil zeggen door de noodzaak de kool door leidingen, afsluiters en pompen te doen

8006597

gaan. Een geschikte afmeting voor toepassing op technische schaal zal tot 0,32 cm zijn, evenwel in een continue extraktie-inrichting van 5 kg/h is een geschikte koolafmeting tot 0,021 cm openinggrootte.

Kool kan geëxtraheerd worden in een vast bed of meer bij voor-
5 keur in een continu contactstelsel, zoals een gefluïdiseerd bed of een transportcontactinrichting.

Zoals hiervoor vermeld wordt een aanzienlijke technische betekenis gehecht aan het bereiken van een opbrengst, die groter is dan 50% bij de werkwijze van de uitvinding. Vanzelfsprekend is elke op-
10 brengstverbetering bij een werkwijze economisch gewenst, maar bij de werkwijze van de uitvinding is het bereiken van een zelfstandig geïntegreerd proces voor de produktie van koolwaterstofvloeistoffen uit kool tenslotte veroorloofd. Het achtergebleven verkolingsprodukt is een reactief verkolingsprodukt en er is reeds voorgesteld, dat
15 dit kan worden vergast. Het is onwaarschijnlijk, dat de export van verkolingsprodukt vanaf de fabrieksplaats profijtelijk zou zijn, maar wanneer de opbrengst aan verkolingsprodukt beneden 45% daalt, kan alle verkolingsprodukt ter plaatse verbruikt worden voor het verschaffen van proceswarmte, vermogen en waterstof.

20 Derhalve verschaft de uitvinding ook een werkwijze ter bereiding van vloeibare koolwaterstoffen uit kool, waarbij kool geëxtraheerd wordt in een extraktie-inrichting bij een temperatuur in het traject van 420 - 500°C, met een gasvormig oplosmiddel, dat ten minste 25 gew.% van een waterstofdonor bevat, onder een druk van
25 meer dan 100 bar, het extrakt in de gasfase gescheiden wordt van het vaste stoffen-residu, het oplosmiddel gehydrogeneerd wordt na een passage door de extraktie-inrichting ter regeneratie en het oplosmiddel in kringloop wordt gebracht naar de extraktie-inrichting, waarbij de geëxtraheerde produkten gehydrogeneerd of gehydrokraakt
30 worden terwijl deze in gasfase-oplossing zijn of na winning daaruit, voor het verkrijgen van vloeibare koolwaterstoffen, waarbij de in het proces gebruikte waterstof voortgebracht wordt door vergassing van het vaste stoffen-residu.

De gasfase-oplossing kan gescheiden worden in geëxtraheerde
35 produkten en teruggewonnen oplosmiddel, waarbij elk gescheiden gehydrogeneerd wordt, waarbij het gewonnen oplosmiddel geregenereerd wordt voor kringloop en waarbij de geëxtraheerde produkten gehydrogeneerd worden of meer bij voorkeur aan een hydrokraakbehandeling worden onderworpen op een op zichzelf bekende wijze voor het ver-
40 krijgen van waardevolle koolwaterstofoliën. Ook kan de gasfase-op-

lossing, in hoofdzaak bij de hoge temperatuur en druk, die bij de extraktie wordt gebruikt, gemengd worden met een geschikte hoeveelheid waterstof en geleid worden door een katalytische hydrobehandelingsreactor op een op zichzelf bekende wijze. Op deze wijze zal het oplosmiddel gerehydrogeneerd worden en het extrakt zal een eerste hydrogenering ontvangen, die het enigermate zal hydroraffineren en het molecuulgewicht zal verlagen, waardoor het gemakkelijker te hanteren wordt bij opvolgende behandelingen. Verondersteld wordt, dat een verbeterde katalysatorlevensduur bereikt wordt wanneer de gasfase-oplossing gehydrogeneerd wordt.

De vloeibare koolwaterstoffen zijn als zodanig of na een verdere hydrobehandeling en verwerking op zichzelf bekende wijze geschikt als chemische toevoeren of vloeibare brandstoffen.

De hydrogenering, hydrokraking en verwerking, die bij de onderhavige uitvinding bruikbaar zijn, zijn analoog aan die zijn ingesteld op het gebied van de aardolie raffinage en eventuele noodzakelijke veranderingen vanwege de meer aromatische aard van de toevoer kunnen zonder moeilijkheden worden uitgevoerd door een competente chemische ingenieur.

20 Voorbeeld I. Semi-continue extraktie.

Een koolbed van Coal Rank Code 902 (volgens het koolklassificatiesysteem gebruikt door The National Coal Board) (herziening van 1964), gepubliceerd door National Coal Board Scientific Control, Londen), met de volgende eigenschappen: vocht 6,6%, as 13,7%, vluchtige bestanddelen 39,4% van droge asvrije kool (79,3%, H 5,1%, O 11,7%, N 1,3% en S 2,0% (daf)) met een afmetingstrajekt 0,168 tot 0,021 cm, werd opgesloten in een buisvormige autoclaaf met een hoeveelheid oplosmiddelmengsel met hetzelfde gewicht als het koolgewicht. De autoclaaf werd snel verhit met een snelheid van 100°C per minuut tot een temperatuur van 420°C in een verhittingsinrichting met gefluïdiseerd zand, en na het bereiken van deze temperatuur werd een stroom van het oplosmiddelmengsel ingevoerd in een hoeveelheid gelijk aan vier maal het koolgewicht in 20 minuten. De druk werd op 207 bar gehouden. Het koolbed werd 20 minuten op 420°C gehouden, terwijl extraheerbaar produkt in de superkritische gasfase werd verwijderd. De gasfase werd bij atmosferische temperatuur en druk door een condensatiegang geleid en het geëxtraheerde koolprodukt werd vervolgens gewonnen door het oplosmiddelmengsel te destilleren bij 250°C en 66,66 millibar. Gas-vloeistof-chromatografische analyse van het gewonnen destillaat maakt het mogelijk de hoeveel-

8006597

heid tot naftaleen omgezet tetraline te bepalen. De resultaten van deze extraktie zijn hierna uiteengezet.

A.

	Oplosmiddelmengsel 5 % tetraline in tolueen/tetraline- mengsel	Extraktopbrengst % daf kool	Verkolings- residu % daf kool	% Tetraline omgezet tot naftaleen
	0	29	64	-
	10	40	54	19
10	25	44	46	13
	40	53	41	10
	50	kool gezwollen, proef niet voltooid.		

B. De hiervoor vermelde procedure werd gevolgd, behalve dat de temperatuur tot 450°C werd verhoogd en daarop werd gehouden.

	Oplosmiddelmengsel % tetraline in tolueen/tetraline- mengsel	Extraktopbrengst % daf kool	Verkolings- residu % daf kool
	0	32	63
20	25	45	43
	50	61	29
	75	69	21
	100	76	18.

Bij deze temperatuur en druk waren zwelling en zacht worden geen probleem, in tegenstelling met eerdere pogingen 100% tetraline te gebruiken bij drukken nabij de kritische druk van tetraline en in het traject van 40 - 50 bar.

Voorbeeld II. Continue extraktie.

Dezelfde kool als bij voorbeeld I gebruikt werd fijngemaakt, zodat 99% een zeef van 0,012 cm passeerde. Deze kool werd gedispergeerd in acht maal zijn eigen gewicht van een oplosmiddelmengsel bestaande uit 25 gew.dln tetraline en 75 gew.dln van een in de handel verkrijgbaar aromatisch oplosmiddel met een kooktraject van 185 - 214°C. De verkregen suspensie werd bij 207 bar door een verhittingsbuis gepompt, waarin de temperatuur ervan verhoogd werd tot 420°C, in een contactinrichting met gefluïdiseerd bed, waarin de gemiddelde verblijftijd van de vaste stoffen 10 minuten was. In de contactinrichting loste het extraheerbare koolprodukt op in het superkritische gasoplosmiddelmengsel. De gasoplossing en vaste stoffen werden continu overgebracht naar een scheidingsreservoir, waarin het grootste deel van de stoffen werd verwijderd op een filter uit de oplos-

8006597

sing en de druk van de oplossing werd continu verminderd tot atmosferische druk in een condensatiesysteem, waaruit het geëxtraheerde materiaal werd gewonnen door destillatie van het oplosmiddelmengsel. De opbrengst aan extrakt, dat vrij is van oplosmiddel, werd gemeten 5 als 56% van het droge asvrije koolgewicht. Het gewicht van dat verkolingsresidu was 38% van de dat kool.

8006597

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de extraktie met waterstof van kool onder toepassing van een gasvormig oplosmiddel door afscheiding van het extrakt in de gasfase van het vaste stoffen-residu en daarna afscheiding van de geëxtraheerde produkten uit de gasfase-oplossing door verlaging van temperatuur en/of druk, met het kenmerk, dat men een gasvormig oplosmiddel toepast, dat ten minste 25 gew.% van een waterstofdonor bevat, een extraktiedruk toepast groter dan 100 bar en een temperatuur in het traject van 420 - 500°C toepast.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men als kool een bitumineuze kool toepast met meer dan 30 gew.% vluchtige bestanddelen van de droge asvrije kool.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de waterstofdonor tetraline of een alkylderivaat of een ten dele gehydrogeneerd fenantreen of antraceen of een alkylderivaat is, of een dergelijk produkt bevat.
4. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat men een hoeveelheid waterstofdonor toepast, die 25 - 35 gew.% van het totale oplosmiddel is.
5. Werkwijze volgens conclusies 1 - 4, met het kenmerk, dat men een extraktiedruk toepast in het traject van 100 - 300 bar.
6. Werkwijze volgens conclusies 1 - 5, met het kenmerk, dat men een gewichtshoeveelheid oplosmiddel toepast van 4 tot 10:1 betrokken op het droge asvrije gewicht van te extraheren kool.
7. Werkwijze ter bereiding van vloeibare koolwaterstoffen uit kool onder toepassing van een gasvormig oplosmiddel, met het kenmerk, dat men de kool extraheert in een extraktie-inrichting bij een temperatuur in het traject van 420 - 500°C en een druk groter dan 100 bar onder toepassing van een gasvormig oplosmiddel, dat ten minste 25 gew.% van een waterstofdonor bevat, het extrakt in de gasfase scheidt van het vaste stoffen-residu, het oplosmiddel na een passage door de extraktie-inrichting voor regeneratie ervan hydrogeneert en het oplosmiddel naar de extraktie-inrichting in kringloop brengt, waarbij de geëxtraheerde produkten gehydrogeneerd worden of aan een hydrokraakbehandeling worden onderworpen terwijl deze in gasfase-oplossing zijn of na winning daaruit, voor het verkrijgen van vloeibare koolwaterstoffen, terwijl de bij de werkwijze gebruikte waterstof wordt voortgebracht door vergassen van het vaste stoffen-residu.

8006597