



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 285 988 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983

5(51) C 10 C 1/08

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 10 C / 320 834 6	(22)	17.10.88	(44)	10.01.91
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD				
(72)	Wallach, Dagobert, Dr. rer. nat.; Zimmermann, Gerhard, Prof. Dr. habil.; Anders, Klaus, Prof. Dr. sc. nat.; Sommer, Holm, Dr. rer. nat.; Kunze, Peter, Dr. rer. nat.; Rost, Wolfgang, Dr. rer. nat., DD				
(73)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie, Berlin, 1199; VEB „Otto Gro- tewohl“ Böhlen, Böhlen, 7202, DD				
(74)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie, BfPN, Rudower Chaussee 5, Berlin, 1199, DD				
(54)	Verfahren zur Verarbeitung von Wirbelschichtteer				

(55) Wirbelschichtteer; Verarbeitung; Wirbelschichtentgasung; kohlenstoff- und metallhaltige Feststoffe;
Reaktivlösungsmittel; Destillatöle

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung von Wirbelschichtteer aus der Wirbelschichtentgasung von Kohlen, wobei der anfallende Teer ohne vorherige Abtrennung der kohlenstoff- und metallhaltigen Feststoffe, deren Gehalt > 15 Masseteile in Prozent betragen soll, ohne Katalysatorzusatz und ohne Wasserstoffgas bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Reaktivlösungsmittels behandelt wird. Dabei werden Asphaltene und Preasphaltene in wertvolle Destillatöle umgewandelt, die direkt einer druck- und gasseitig gekoppelten Festbetraffination zugeleitet werden können.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verarbeitung von Wirbelschichtteer aus der Wirbelschichtentgasung von Kohlen, wobei der anfallende Wirbelschichtteer ohne Katalysator und ohne Wasserstoffgas mit 5 bis 35 Masseteilen in Prozent eines Reaktivlösungsmittels bei 5 bis 30 MPa und 550 bis 720K in einer Reaktionszone behandelt, das Reaktionsprodukt einem Abscheidersystem zugeführt wird, in dem eine Phasentrennung in feststoffhaltige Rückstände und gas- und dampfförmige Anteile erfolgt, die direkt einer gekoppelten Festbettraffination zugeführt werden, gekennzeichnet dadurch, daß die bei der Wirbelschichtentgasung entstandenen kohlenstoff- und metallhaltigen Feststoffe nicht abgetrennt werden und in einer Konzentration von > 15 Masseteile in Prozent enthalten sein müssen und die Übertragung von Wasserstoff aus dem Reaktivlösungsmittel auf die hochmolekularen Inhaltsstoffe sowie den Abbau von Schwefelverbindungen begünstigen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Reaktivlösungsmittel eine hydrokatalytisch behandelte Fraktion aus dem verfahrensgemäß anfallenden Destillatöl mit einem Siedebereich zwischen 370 und 530K ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Reaktivlösungsmittel Hydroaromaten, Alkenoaromaten und Alkylaromaten und/oder deren Gemische verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der notwendige Feststoffgehalt von > 15 Masseteilen in Prozent im Edukt durch Rückführung des nach der Destillation des Reaktionsproduktes anfallenden Rückstandes eingestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, gekennzeichnet dadurch, daß der Feststoffgehalt im Wirbelschichtteer bevorzugt zwischen 15 und 35 Masseteile in Prozent beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die gebildeten Destillatöle direkt einer druck- und gasseitig gekoppelten Festbettraffination zugeleitet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung von Teer aus der Wirbelschichtentgasung von Kohlen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Wirbelschichtentgasung von Kohlen liefert fest koksartige Produkte, teerartige Flüssigprodukte und Schmelgas. Die Flüssigprodukte (Teere) enthalten größere Anteile an mitgerissenen feinteiligen Kokspartikeln, hochmolekularen Verbindungen (Asphaltene und Preasphaltene) sowie Metallverbindungen und Aschen. Es ist bekannt, daß derartige hochsiedende Kohlenwasserstoffgemische hydrokatalytisch zu niedriger siedenden Produkten verarbeitet werden können. Dabei ist jedoch der Asphaltengehalt auf maximal 3 Masseteile in Prozent und der Aschegehalt auf 3,5 mg/100 g Edukt limitiert. Insbesondere öllösliche Aschen zersetzen sich unter den Reaktionsbedingungen und die Metallkomponenten scheiden sich auf den Festbettkatalysatoren ab, was zu einer schnellen Desaktivierung des Katalysators führt. Auch bei der hydrokatalytischen Verarbeitung von Teeren nach der Sumpfpfasentechnologie deaktivieren öllösliche Metallsalze die suspendierten Katalysatoren. Außerdem führen Asphaltenkonzentrationen oberhalb 5 Massenteile in Prozent im Edukt zu Ausfällungen, in deren Folge es zu Verstopfungen von Rohrleitungen und Apparaturen kommen kann, wodurch Betriebsstörungen ausgelöst werden können. Es ist bekannt, Teere mit hohen Asche- und Asphaltengehalten einer Destraktion mit überkritischen Gasen zu unterziehen (W. Eisenbach, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrolchemie 34 [1981] 296). Nach diesem Verfahren wurde zum Beispiel Braunkohlenhochtemperaturteer mit Gasen wie Methan, Ethan, Ethylen, Propan oder Kohlendioxid behandelt. Die über Kopf des Extraktors abgehende Fraktion wird entspannt und dabei in Destillatöle, insbesondere Paraffine und Kreosote, und in das zur Destraktion verwendete Gas getrennt. Die Rückstandsfraction, die aus dem Sumpf des Destraktors abgezogen wird, enthält neben den Feststoffen, wie Kokssteilchen und Metallverbindungen, hauptsächlich die hochmolekularen Asphaltene und Preasphaltene. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß ständig große Gasmengen für die Destraktion komprimiert werden müssen. Diese Volumenarbeit drückt sich in hohen Energiekosten aus. Außerdem gehen die im Rückstand verbleibenden Asphaltene und Preasphaltene als potentielle Destillatölquelle verloren, was sich in einem ungenügenden Kohlenstoffausnutzungsgrad ausdrückt. Weiterhin sind Extraktionsverfahren unter überkritischen Bedingungen bekannt, die als Extraktionsmittel Kohlenwasserstoffe, wie z. B. n-Paraffine, Cyclohexane, Benzen, Toluol u. ä. einsetzen (SU-PS 113325, DD-PS 50829).

Auch bei diesen Verfahren reichern sich die Asphaltene im Rückstand an und gehen einer stofflichen Verwertung verloren. In der DD 242630 wird ein Verfahren beschrieben, das die Umwandlung der Asphaltene und öllöslichen Aschen durch Behandlung mit einer HT-HP-Reaktivkomponente unter Druck und erhöhter Temperatur in wertvolle Öle, die einer direkten Weiterverarbeitung zugeführt werden können, ermöglicht. In der DE 3232694 und DE 3238689 wird der Einsatz von Stäuben, die bei der hydrierenden Vergasung von Braunkohlen im Herdofen oder im Winklergenerator für die Hydrierung von Schwer- oder Rückstandsölen beschrieben. Nachteilig ist dabei, daß die als Katalysatoren geeigneten kohlenstoffhaltigen Stäube in einem getrennten Verfahren hergestellt und den zu hydrierenden Schwerölen zugemischt werden müssen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung von Wirbelschichtteer, welches sich durch einfache Prozeßgestaltung auszeichnet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verarbeitung von Teeren aus der Wirbelschichtentgasung von Kohlen mit hohem Anteil an Feststoffen und Asphalten zu entwickeln, bei dem unter Verwendung von Reaktivlösungsmitteln eine stoffwirtschaftliche Nutzung dieser schwierig zu wandelnden Produkte erfolgt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Verarbeitung von Wirbelschichtteer aus der Entgasung von Kohlen, indem derselbe in Abwesenheit eines Katalysators und von Wasserstoff mit 5 bis 35 Masseteilen in Prozent eines Reaktivlösungsmittels bei 5 bis 30 MPa und 550 bis 720 K in einer Reaktionszone behandelt wird. Das Reaktionsprodukt wird erfindungsgemäß einem Abscheidersystem zugeführt, wo eine Phasentrennung in feststoffhaltige Rückstände und gas- und dampfförmige Anteile erfolgt, die einer gekoppelten Festbettraffination zugeführt werden, wobei die bei der Wirbelschichtentgasung entstandenen kohlenstoff- und metallhaltigen Feststoffe nicht abgetrennt werden, sondern in einer Konzentration oberhalb 15 Masseteile in Prozent enthalten sein müssen, um die Übertragung von Wasserstoff aus dem Reaktivlösungsmittel auf die hochmolekularen Inhaltsstoffe und den Abbau der Schwefelverbindungen zu begünstigen. Ein weiteres Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß der feststoffhaltige Abscheiderrückstand anteilig wieder rückgeführt werden kann, wenn der Feststoffanteil des Wirbelschichtteeres zu gering ist. Als Reaktivlösungsmittel wird eine Wasserstoffdonorflüssigkeit verwendet, die aus einer bzw. mehreren Komponenten besteht. Besonders eignen sich Hydroaromaten, Alkenoaromaten und Alkylaromaten.

Eine besondere Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß als Reaktivlösungsmittel eine technisch hydrokatalytisch behandelte Fraktion, bevorzugt eine Fraktion des Raffinationsproduktes des erfindungsgemäßen Verfahrens, die zwischen 373 und 523 K siedet, verwendet wird. Überraschenderweise wurde gefunden, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gegenüber bekannten Technologien bei vergleichbarem Abbau der Asphaltene und Preasphaltene höhere Destillatölausbeuten und niedrigere durchschnittliche Molmassen erreicht werden, ohne daß teures Wasserstoffgas oder zusätzliche Verfahrensstufen erforderlich sind. Außerdem werden nahezu alle Schwefelverbindungen abgebaut, so daß die nachfolgenden Raffinationsstufen durch Schwefel nicht belastet werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

200 ml Teer aus der Wirbelschichtentgasung einer westfälischen Braunkohle mit einem Feststoffgehalt (Toluenunlösliches) von 12 Masseteilen in Prozent, einem Asphaltengehalt von 9 Masseteilen in Prozent und einem Schwefelgehalt von 1,72 Masseteilen in Prozent wurden mit 60 ml Tetralin vermischt und in einer Reaktionszone 50 Minuten bei 700 K und 30 MPa behandelt. Danach wurde abgekühlt und entspannt. Die anschließende Destillation lieferte 75 ml einer bis 498 K siedenden Fraktion. Der Rückstand enthielt 1 Masseteil in Prozent Asphaltene und 1,2 Masseteile in Prozent Schwefel.

Beispiel 2

200 ml Teer aus der Wirbelschichtentgasung einer westfälischen Braunkohle mit einem Feststoffgehalt (Toluenunlösliches) von 22 Masseteilen in Prozent, einem Asphaltengehalt von 13 Masseteilen in Prozent und einem Schwefelgehalt von 1,83 Masseteilen in Prozent wurden mit 60 ml Tetralin vermischt und in einer Reaktionszone 50 Minuten bei 700 K und 30 MPa behandelt. Danach wurde abgekühlt und entspannt. Die anschließende Destillation lieferte 100 ml einer bis 498 K siedenden Fraktion. Der Rückstand enthielt 1,0 Masseteil in Prozent Asphaltene und 0,6 Masseteile in Prozent Schwefel.

Beispiel 3

200 ml Teer aus der Wirbelschichtentgasung einer westfälischen Braunkohle mit einem Feststoffgehalt (Toluenunlösliches) von 22 Masseteilen in Prozent, einem Asphaltengehalt von 13 Masseteilen in Prozent und einem Schwefelgehalt von 1,83 Masseteilen in Prozent wurden mit 60 ml einer zwischen 373 und 523 K siedenden Fraktion, die aus der hydrokatalytischen Raffination der erfindungsgemäß anfallenden Destillatöle stammt, vermischt und in einer Reaktionszone 50 Minuten bei 700 K und 30 MPa behandelt. Danach wurde abgekühlt und entspannt. Die anschließende Destillation lieferte 110 ml einer bis 498 K siedenden Fraktion. Der Rückstand enthielt 0,9 Masseteile in Prozent Asphaltene und 0,5 Masseteile in Prozent Schwefel.

Beispiel 4

200 ml Teer aus der Wirbelschichtentgasung einer westfälischen Braunkohle mit einem Feststoffgehalt (Toluenunlösliches) von 12 Masseteilen in Prozent, einem Asphaltengehalt von 9 Masseteilen in Prozent wurden sowie der nach Beispiel 1 bis 3 im Rückstand anfallenden Feststoffe zugemischt, bis deren Gehalt 27 Masseteile in Prozent betrug. Anschließend wurden 60 ml Tetralin zugefügt und die Mischung 10 Minuten bei 700 K und 30 MPa in einer Reaktionszone behandelt. Danach wurde abgekühlt und entspannt. Die anschließende Destillation lieferte 95 Masseteile in Prozent einer bis 498 K siedenden Fraktion. Der Rückstand enthielt 2 Masseteile in Prozent Asphaltene und 0,9 Masseteile in Prozent Schwefel.