

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **84112303.7**

⑸ Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 10 G 1/00**

⑱ Anmeldetag: **12.10.84**

⑳ Priorität: **15.10.83 DE 3337622**

⑴ Anmelder: **VEBA OEL Entwicklungs-Gesellschaft mbH,**  
**Alexander-von-Humboldt-Strasse,**  
**D-4650 Gelsenkirchen 2 (DE)**

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **24.04.85**  
**Patentblatt 85/17**

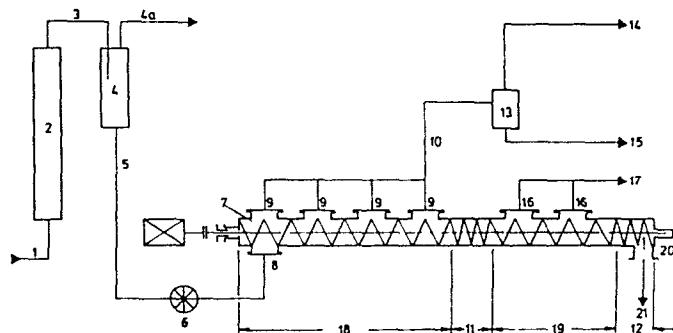
⑵ Erfinder: **Winckler, Lothar, Ing. grad., Mörikestrasse 2,**  
**D-4390 Gladbeck (DE)**  
Erfinder: **Fuhrmann, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.,**  
**Everskamp 49, D-4270 Dorsten (DE)**  
Erfinder: **Graeser, Ulrich, Dr. Dipl.-Ing.,**  
**Friedrich-Ludwig-Jahn-Strasse 5, D-4358 Haltern (DE)**  
Erfinder: **Wenning, Peter, Dipl.-Ing., Hoonkesweg 14,**  
**D-4270 Dorsten-Rhade (DE)**

⑧ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB**

⑷ Vertreter: **Krug, Joachim, Dr.,**  
**Alexander-von-Humboldt-Strasse,**  
**D-4650 Gelsenkirchen-Hassel (DE)**

⑤ Verfahren zur Schwelung von Rückständen der Kohlehydrierung.

⑦ Bei diesem Verfahren zur Schwelung von Rückständen der Kohlehydrierung erfolgt zunächst eine Vakuumdestillation des Hydrierrückstandes. Zwecks verbesserter Handhabung derartiger Rückstände insbesondere beim Austragen aus der Vakuumkolonne sowie dem Transport zur Weiterverarbeitung wird der Hydrierrückstand in einer ein- oder mehrwelligen Schneckenmaschine einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, die entstehenden Gase und Dämpfe werden abgezogen, und der nicht verdampfte Rest wird in der Schneckenmaschine einer Schwelung unterzogen.



**EP 0 138 213 A2**

VEBA OEL Entwicklungs-Gesellschaft mbH

Verfahren zur Schwelung von Rückständen  
der Kohlehydrierung

---

Zur Hydrierung von Kohle sind Verfahren bekannt, bei denen Kohle durch Reaktion mit Wasserstoff bei Temperaturen von 250 - 550 °C, vorzugsweise 350 bis 490 °C und Drücken von 50 - 700 bar, vorzugsweise  
5 100 - 350 bar, insbesondere in Gegenwart von Katalysatoren hydriert wird. Als Produkte entstehen neben flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur feste bzw. zähflüssige Hydrierrückstände. Sowohl Steinkohlen als auch Braunkohlen können dabei in die Hydrierung eingesetzt werden (s. W. Krönig, "Die katalytische Hydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen", Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950). Die entsprechenden  
10 Technologien wurden in den Jahren 1920 - 1945 zur technischen Reife entwickelt und eingesetzt. Als Basisverfahren sind die Hydriertechnologien nach BERGIUS-PIER und POTT-BROCHE anzuführen.

Aufbauend auf diesen Verfahren wurden in neuerer  
20 Zeit spezielle Technologien entwickelt und im Klein- bzw. Pilotanlagenmaßstab erprobt. Dazu sind insbesondere die EDS-Technologie, SRC, das H-COAL-Verfahren sowie die Neue Deutsche Technologie zu nennen. Letzteres wird seit 1981 in der Großversuchsanlage  
25 Bottrop erprobt (s. H. G. Frank u. A. Knop, "Kohle- veredlung", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1979, S. 228 - 251).

Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß die Abtrennung der Hydrierrückstände von den gasförmigen bzw. flüssigen Produkten in Heißabscheidern erfolgt, wobei die Phasenseparierung unter Reaktionsdruck bei  
5 Reaktionstemperatur bzw. wenig darunter liegenden Temperaturen erfolgt. Von besonderem Interesse ist dabei die Aufarbeitung der Hydrierrückstände, da diese neben Feststoffen wie nicht umgesetzter Kohle, Asche, Katalysatoren und nicht verdampfbaren flüssigen oder pastösen Zwischenprodukten wie Asphaltene  
10 und Präasphaltene wertvolle verdampfbare Produktöle enthalten, die zur Steigerung der Flüssigproduktausbeute abzutrennen sind.

15 Zur Abtrennung dieser verdampfbaren Ölbeimengungen wurden unter anderem Schwelung oder Vakuumdestillation angewandt. Die gewonnenen Öle können als Anreibeöle bzw. Anreibölkomponenten für die Einsatzkohle verwendet werden. Die Schwelung wurde in Kugelöfen  
20 oder Schneckenöfen vorgenommen. Während der Schwelung erfolgt ein pyrolytischer Abbau selbst der an sich verdampfbaren Öle, so daß ein Verlust an wertvollen Hydrierprodukten eintritt. Durch Vakuumdestillation des Hydrierrückstandes können die verdampfbaren Öle abgetrennt werden. Die dabei gewonnenen Öle stellen hochwertige Anreibeöle dar bzw. können unter verhältnismäßig milden Bedingungen weiter aufhydriert werden. Allerdings wirft die Handhabung  
25 des Vakuumrückstandes erhebliche Probleme auf. Insbesondere gestaltet sich das Austragen aus der Vaku-  
30

umkolonne sowie der Transport zur Weiterverarbeitung aufgrund der hohen Zähigkeit des stark feststoffangereicherten Materials äußerst schwierig.

5 Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, diese Schwierigkeiten zu überwinden und die Gesamtflüssigproduktausbeute des Verfahrens zu verbessern. Erfindungsgemäß geschieht dies dadurch, daß  
10 der Rückstand der Kohlehydrierung in einer ein- oder mehrwelligen Schneckenmaschine einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen wird, hierbei die verdampfbaren Anteile abgezogen werden und das verbleibende Gut anschließend in der Schneckenmaschine geschwelt wird. Der während der Destillation  
15 und Schwelung ständig seine Viskosität erhöhende Hydrierrückstand wird durch Schnecken laufend umgewälzt und dabei durch die Destillationszone und die Schwelzone der Schneckenmaschine geführt, wobei ihm zunächst die verdampfbaren Bestandteile, dann die  
20 durch Pyrolyse gewinnbaren flüchtigen Bestandteile entzogen werden.

Ein- oder mehrwellige Schneckenmaschinen mit Gas- oder Dampfabführung sind bekannt, z. B. aus den  
25 US-PSen 1 156 096 und 2 615 199. Sie werden speziell in der Kunststoffherstellung eingesetzt, und dienen dort u. a. zur Gas- bzw. Monomerenentfernung aus Polymerisationsgemischen (s. M. Herrmann, "Schneckenmaschinen in der Verfahrenstechnik", Springer  
30 Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1972). Obwohl seit Beginn der im technischen Maßstab durchgeführ-

ten Kohlehydrierung die mit der Ölabtrennung verbundenen Schwierigkeiten bekannt waren, wurden Vakuumschneckenmaschinen bislang nicht für die Aufarbeitung von Kohlehydrierrückständen eingesetzt. Bei der  
5 Aufarbeitung von Hydrierrückständen liegen andere Zielsetzungen als bei der Kunststoffherstellung vor: In der Kunststoffindustrie stellt die Schneckenmaschine einen Teil des Polymerisationsreaktors dar, wobei über die Monomerenentfernung in der Vakuumzone  
10 ein Abbruch der Polymerisationsreaktion herbeigeführt wird, wohingegen im Fall der Kohlehydrierung die Feststoffanreicherung im Hydrierrückstand zielführend ist.

15 Bei der Destillation des Hydrierrückstandes in der ein- oder mehrwelligen Schneckenmaschine werden insbesondere Drücke von 0,01 bis 0,6 bar, vorzugsweise 0,02 bis 0,1 bar angewandt. Nach einer Weiterbildung der Erfindung fällt über die Länge der Schneckenmaschine vom Eintritt des Hydrierabschlammes zu dessen  
20 Austritt der Druck von 0,6, vorzugsweise 0,1 bar auf 0,01, vorzugsweise 0,02 ab. Diese Maßnahme verringert die Gefahr von Störungen des Destillationsvorganges in der Schneckenmaschine.

25 Die Destillation des Hydrierrückstandes in der Schneckenmaschine erfolgt insbesondere bei Temperaturen von 200 - 400 °C, vorzugsweise 250 - 350 °C. Nach einer weiteren Ausbildung der Erfindung steigt  
30 über die Länge der Schneckenmaschine vom Eintritt zum Austritt des Hydrierrückstandes die Temperatur

von 200, vorzugsweise 250 °C auf 400, vorzugsweise 350 °C unter konstantem bzw. über die Länge der Schneckenmaschine fallendem Druck an. Hierdurch wird die Zeit, während der Hydrierrückstand hohe, Veränderungen begünstigende Temperaturen annimmt, verkürzt und die weitere Verarbeitung des von den flüchtigen Bestandteilen befreiten Rückstandes erleichtert.

10 Das nicht verdampfte Gut wird nach der Destillation auf höhere Temperaturen, vorzugsweise 350 - 600 °C erhitzt und bei diesen Temperaturen, insbesondere bei Atmosphärendruck oder auch bei einem darunter liegenden Druck geschwelt. Zweckmäßigerweise besitzt  
15 die Schneckenmaschine hierfür neben der Destillierzone eine Schwelzone, in die der Hydrierrückstand nach Durchlaufen der ersteren durch die Schnecken gefördert wird. Die entstehenden Schweldämpfe werden getrennt von den Öldämpfen abgezogen. Der anfallende  
20 Koks schließlich kann z. B. als Brennmaterial eingesetzt werden. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Rückstände bis zu einer Endviskosität von etwa 2000 mPas (250 °C) bei der Destillatabtrennung gehandhabt werden.

25 Die gasförmig aus der Schneckenmaschine abgezogenen Öle werden zweckmäßigerweise als Anreibeöle eingesetzt oder mit den übrigen Hydrierölen, z. B. den die Heißabscheider gasförmig verlassenden Hydrierprodukten vereinigt und zusammen mit diesen der Weiterbehandlung, z. B. einer Hydrierung unterworfen.  
30

Das vorliegende Verfahren ist geeignet zur Verarbeitung sämtlicher Hydrierrückstände, die bei Hochdruckkohlehydrierprozessen anfallen, bei denen Kohle mit Anreibeöl angemaischt wird und gemeinsam mit Hydrierwasserstoff und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur umgesetzt wird, beispielsweise nach dem sogenannten Bergius-Pier-Verfahren.

10 Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden Ausführungsbeispiels und der Zeichnung weiter erläutert.

Eine typische Gasflammkohle des Ruhrgebiets wird nach Zerkleinerung mit einem aus dem Verfahren zurückgeführten Anreibeöl angemaischt und gemeinsam mit dem Hydrierwasserstoff und unter Zugabe eines Eisenkatalysators bei 300 bar und 470 °C nach Vorheizung über Leitung 1 unter Prozeßdruck Hydrierreaktor 2 zugeführt.

20 Das Umsetzungsprodukt verläßt den Reaktor 2 über Leitung 3 und wird Heißabscheider 4 zugeführt, in welchem unter Prozeßdruck und bei 460 °C die Abtrennung der unter den herrschenden Bedingungen flüchtigen Produkte von den festen bzw. flüssigen Umsetzungsprodukten erfolgt.

Diese flüchtigen Produkte werden über Leitung 4a über Kopf abgezogen und in bekannter Weise weiter aufgearbeitet. Die festen und flüssigen Reaktionsprodukte werden nach Entspannung auf Atmosphärendruck über Leitung 5 in den Vakuumschneckenverdampfer 7 mit integrierter Verdichtungs- und Schwelungszone eingespeist.

Hierbei erfolgt der Eintritt in den Vakuumschneckenverdampfer 7 von unten her über Stutzen 8 in den Flüssigraum, um damit einen Abschluß des Zulaufstromes der Produkte aus dem Heißabscheider zu der Vakuumverdampfungszone 18 zu bekommen. Als Förderorgan für den Zulaufstrom wird ein zwangsförderndes Pumpensystem 6, welches gleichzeitig als Dosiereinheit dient, eingesetzt.

Über Vakuumleitung 14 wird in der Schneckenmaschine 7, die mit einer Doppelschnecke ausgerüstet ist, ein Unterdruck von 0,1 bar erzeugt. Der eingesetzte Hydrierrückstand, der über Stutzen 8 der Schneckenmaschine 7 zugeführt wird, enthielt 0,5 t Öl mit einem Siedebeginn von 325 °C oder darüber, 0,15 t höhermolekulare Komponenten, die zu etwa 0,1 t als Asphaltene und zu etwa 0,05 t als Präasphaltene bestimmt wurden sowie 0,35 t anorganische Komponenten, die sich aus 0,24 t Asche und 0,11 t unumgesetzter Kohle zusammensetzten. Der Ascheanteil wurde zu 32 Gew.-% aus  $\text{SiO}_2$ , zu 26 Gew.-% aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zu 25 Gew.-% aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und zu 17 Gew.-% aus sonstigen Komponenten bestehend bestimmt.



Die Destillatabtrennung erfolgte bei dem Druck von 0,1 bar, wobei der Hydrierrückstand in der Vakuumdoppelschneckenmaschine 7 während der Destillatabtrennung von 350 auf 450 °C aufgeheizt wurde. Es verdampften 0,40 t an destillierfähigen Komponenten des Ölantails, die über die Stutzen 9 aus der Verdampfungszone 18 und nach nicht dargestellter Abkühlung über Leitung 10 und über Kondensatbehälter 13 mittels Leitung 15 abgezogen wurden.

10

Der Erweichungspunkt des Rückstandes nach Durchlaufen der Verdampfungszone 18 betrug 180 °C. Die Viskosität desselben Rückstandes bei 250 °C wurde zu 1500 mPas bestimmt.

15

Die über Leitung 15 abgezogenen destillierbaren Bestandteile können als wertvolle Anreibeölkomponten in die Hydrierung zurückgeführt werden.

20 Verdampfungszone 18 und Schwelzone 19 sind durch eine maschinentechnische Kompressionsstufe 11 getrennt, die durch eine geeignete Auslegung der Schnecke und die Anordnung geeigneter Schneckenelemente in diesem Bereich in bekannter Weise realisiert wird. Hierdurch erfolgt eine Verdichtung des neben anorganischen Bestandteilen und höhermolekularen Zwischenprodukten nur noch 0,1 t Restöl enthaltenden Rückstandes, bevor dieser in die Schwelzone 19 eintritt und hier auf 600 °C aufgeheizt wird. In der Schwelzone 19 werden weitere 0,2 t

25

30

Destillat gewonnen, das über die Stutzen 16 und Leitung 17 aus der Schwelzone abgezogen wird und ebenfalls als wertvolle Anreibeölkomponeute in die Hydrierung zurückgeführt werden kann.

5

Der Rückstand nach der Schwelung bestand zu 87 Gew.-% aus anorganischen Komponenten und zu 13 Gew.-% aus sonstigen Rückstandsbestandteilen, insbesondere koksartigen Produkten und wurde nach Durchlaufen einer Verdichtungszone 12 über Stutzen 20 und Leitung 21 abgezogen.

Die befürchteten Koksansätze am Schneckenvortrieb in der Schwelzone wurden nicht beobachtet.

15

Die Beheizung der Schneckenmaschine erfolgte über eine Mantelbeheizung der Schneckenmaschine mittels überhitztem Dampf in der Ausdampfzone und Rauchgas in der Schwelzone.

20

In technisch äquivalenter Weise kann die Beheizung aber auch mittels elektrisch beheizter Heizbacken oder durch Induktionsheizung oder bei Mantelbeheizung durch Wärmeträgeröle erfolgen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Schwelung von Rückständen der Kohlehydrierung, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrierrückstand in einer ein- oder mehrwelligen Schneckenmaschine einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen wird, die entstehenden Gase und Dämpfe abgezogen werden und der nicht verdampfte Rest in der Schneckenmaschine einer Schwelung unterworfen wird.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillation bei Drücken von 0,01 - 0,6 bar, vorzugsweise 0,02 - 0,1 bar erfolgt.  
10
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß über die Länge der Schneckenmaschine vom Eintritt zum Austritt des Hydrierrückstandes der Druck von 0,6, vorzugsweise 0,1 bar auf 0,01, vorzugsweise 0,02 bar abfällt.  
15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillation bei Temperaturen von 200 - 400 °C, vorzugsweise 250 bis 350 °C erfolgt.  
20
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß über die Länge der Schneckenmaschine vom Eintritt zum Austritt des Hydrierrückstandes die Temperatur von 200, vorzugsweise 250 °C auf 400, vorzugsweise 350 °C ansteigt.  
25

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwelung bei Temperaturen von 350 bis 600 °C erfolgt.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwelung bei Atmosphärendruck erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, da-  
10 durch gekennzeichnet, daß der Eintritt des flüssigen Hydrierrückstandes in die Schneckenmaschine (7) über ein zwangsförderndes Pumpensystem (6) von unten her in den Flüssigraum erfolgt.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Schneckenmaschine (7) eine Verdampfungszone (18) und eine Schwelzone (19) aufweist, die durch eine maschinentechnische Kompressionsstufe (11) voneinander ge-  
20 trennt sind.

