

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
18.01.89

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 G 1/00**

②① Anmeldenummer: **84112303.7**

②② Anmeldetag: **12.10.84**

⑤④ **Verfahren zur Schwelung von Rückständen der Kohlehydrierung.**

③⑩ Priorität: **15.10.83 DE 3337622**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.04.85 Patentblatt 85/17

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.01.89 Patentblatt 89/3

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 094 134
DE-A- 2 407 217
DE-C- 704 444
FR-A- 550 217
GB-A- 288 148
US-A- 2 615 199

⑦③ Patentinhaber: **VEBA OEL Entwicklungs-Gesellschaft mbH, Alexander-von-Humboldt-Strasse, D-4650 Gelsenkirchen 2 (DE)**

⑦② 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)**

⑦④ Vertreter: **Lindner, Wolfgang, Dr., Alexander-von-Humboldt-Strasse Postfach 20 10 45, D-4650 Gelsenkirchen (DE)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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 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 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 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 Bottrop erprobt (s. H.G. Frank u. A. Knop, «Kohleveredlung», 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 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 Asphaltenen und Präasphaltenen wertvolle verdampfbare Produktöle enthalten, die zur Steigerung der Flüssigproduktausbeute abzutrennen sind.

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 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 des Vakuumrückstandes erhebliche Probleme auf. Insbesondere gestaltet sich das Austragen aus der Vakuumkolonne sowie der Transport zur Weiterverarbeitung aufgrund der hohen Zähigkeit des

stark feststoffangereicherten Materials äusserst schwierig.

In der Druckschrift DE-C-704 444 ist ein Verfahren beschrieben zur Aufarbeitung von Rückständen der Kohlehydrierung durch Abtoppen der Schleuderrückstände bei 350 bis 450 °C, vorzugsweise in Gegenwart von Gasen und anschliessendes Schwelen in einem Schwelofen oberhalb 450 °C.

In der Druckschrift GB-A-288 148 ist die Gewinnung ölartiger Bestandteile aus ölhaltigen Rückständen der Kohlehydrierung unter Ausnutzung der Prozesswärme beschrieben. Der ölhaltige Rückstand wird mit heissen Gasen oder Dämpfen gestrippt, wobei dieser mittels eines in einem geschlossenen Rohr angeordneten Schneckenförder-elementes durchgesetzt werden kann. Der entölte Rückstand kann in einer getrennten Verfahrensstufe anschliessend einer Trockendestillation und einer Vergasung unterworfen werden.

In der Druckschrift FR-A-550 217 wird ein Verfahren zur trockenen Destillation von Olschiefer beschrieben, wobei die Trockendestillation in einer Schneckenfördereinrichtung bei Temperaturen von 350 bis 450 °C und bei Drücken von 0,1 Atmosphären (d.h. 0,1 bar) erfolgt.

Ein- oder mehrwellige Schneckenmaschinen mit Gas- oder Dampfableitung sind bekannt, z.B. aus den US-A-1 156 096 und US-A-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 Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1972). Obwohl seit Beginn der im technischen Massstab durchgeführten Kohlehydrierung die mit der Ölabtrennung verbundenen Schwierigkeiten bekannt waren, wurden Vakuumschneckenmaschinen bislang nicht für die Aufarbeitung von Kohlehydrierrückständen eingesetzt. Bei der 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 ein Abbruch der Polymerisationsreaktion herbeigeführt wird, wohingegen im Fall der Kohlehydrierung die Feststoffanreicherung im Hydrierrückstand zielführend ist.

Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, diese Schwierigkeiten zu überwinden und die Gesamtflüssigproduktausbeute des Verfahrens zu verbessern.

Erfindungsgemäss geschieht dies dadurch, dass 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 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 durch Pyrolyse gewinnbaren flüchtigen Bestandteile entzogen werden. Die Schneckenmaschine weist eine durch eine maschinentechnische Kompressionsstufe voneinander getrennte Verdampfungszone und eine Schwelzone auf.

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 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.

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 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.

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 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 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.

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.

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 umge-

setzt wird, beispielsweise nach dem sogenannten Bergius-Pier-Verfahren.

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.

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 Vakuum-schneckenverdampfer 7 mit integrierter Verdichtungs- und Schwelungszone eingespeist.

Hierbei erfolgt der Eintritt in den Vakuum-schneckenverdampfer 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 SiO₂, zu 26 Gew.-% aus Al₂O₃, zu 25 Gew.-% aus Fe₂O₃ 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 Ölanteils, 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.

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

Die über Leitung 15 abgezogenen destillierbaren Bestandteile können als wertvolle Anreibeöl-

komponenten in die Hydrierung zurückgeführt werden.

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

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 Schnecken vortrieb in der Schwelzone wurden nicht beobachtet.

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

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 (7), die eine, durch eine maschinentechnische Kompressionsstufe (11) voneinander getrennte, Verdampfungszone (18) und eine Schwelzone (19) aufweist, einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen wird, die entstehenden Gase und Dämpfe abgezogen werden und der nicht verdampfte Rest in der Schneckenmaschine (7) einer Schwelung unterworfen wird.

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.

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.

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.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass über die Länge der Schneckenmaschine vom Eintritt zum Austritt des Hydrierrück-

standes die Temperatur von 200, vorzugsweise 250 °C auf 400, vorzugsweise 350 °C ansteigt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schwelung bei Temperaturen von 350 bis 600 °C erfolgt.

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, dadurch gekennzeichnet, dass der Eintritt des flüssigen Hydrierrückstandes in die Schneckenmaschine (7) über ein zwangsförderndes Pumpensystem (6) von unten her in den Flüssigraum erfolgt.

Claims

1. A method for low-temperature carbonization of coal hydrogenation residues, characterized in that the hydrogenation residue is subjected to reduced pressure distillation in a one-shaft or multi-shaft screw extruder (7), comprising an evaporation zone (18) and a low-temperature carbonization zone (19), separated from each other by means of a mechanical compression stage (11), the gases and vapours produced are drawn off, and the non-volatilized residue is subjected to low-temperature carbonization in the screw extruder (7).

2. A method according to claim 1, characterized in that the distillation is performed at pressures of from 0.01 to 0.6 bar, preferably 0.02 to 0.1 bar.

3. A method according to claim 2, characterized in that the pressure decreases over the length of the screw extruder, from the point of entry of the hydrogenation residue to its point of exit, from 0.6 bar to 0.01 bar, preferably from 0.1 to 0.02 bar.

4. A method according to one of claims 1 to 3, characterized in that the distillation is performed at temperatures of from 200 °C to 400 °C, preferably 250 °C to 350 °C.

5. A method according to claim 4, characterized in that the temperature increases over the length of the screw extruder, from the point of entry of the hydrogenation residue to its point of exit, from 200 °C to 400 °C, preferably from 250 °C to 350 °C.

6. A method according to one of claims 1 to 5, characterized in that low-temperature carbonization is performed at temperatures of from 350 °C to 600 °C.

7. A method according to one of claims 1 to 6, characterized in that low-temperature carbonization is performed at atmospheric pressure.

8. A method according to one of claims 1 to 6, characterized in that the liquid hydrogenation residue is fed from below into the screw extruder (7) into the liquid space by means of a positive displacement pump system.

Revendications

1. Procédé de pyrolyse de résidus d'hydrogénation du charbon, caractérisé en ce que le résidu d'hydrogénation est soumis, dans une machine à vis sans fin (7) présentant une ou plusieurs ondu-

lations et comportant une zone de vaporisation (18) et une zone de pyrolyse (19) séparées l'une de l'autre par un étage de compression (11) du caractère technique de la machine, à une distillation sous pression réduite, les gaz et vapeurs qui en résultent sont soutirés et le reste non vaporisé est soumis dans la machine à vis sans fin (7) à une pyrolyse.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la distillation s'effectue à des pressions de 0,01–0,6 bar, de préférence 0,02–0,1 bar.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que sur la longueur de la machine à vis sans fin allant de l'entrée à la sortie du résidu d'hydrogénation, la pression s'abaisse de 0,6, de préférence 0,1 bar, à 0,01, de préférence 0,02 bar.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la distillation s'effectue à

des températures de 200–400 °C, de préférence 250 à 350 °C.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que sur la longueur de la machine à vis sans fin allant de l'entrée à la sortie du résidu d'hydrogénation, la température s'élève de 200, de préférence 250 °C, à 400, de préférence 350 °C.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la pyrolyse s'effectue à des températures de 350 à 600 °C.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la pyrolyse s'effectue à la pression atmosphérique.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'entre du résidu d'hydrogénation liquide dans la machine à vis sans fin (7) s'effectue par l'intermédiaire d'un système de pompe de circulation forcée (6), depuis le bas, dans la chambre à liquide.

