

**Ausschliessungspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1587 95Int.Cl.³

3(51) C 10 G 1/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

21) AP C 10 G/ 2294 528
31) 182698(22) 23.04.81
(32) 09.09.80(44) 02.02.83
(33) US

- 71) siehe (73)
 72) ANDERSON, RAYMOND P.; SCHMALZER, DAVID K.; WRIGHT, CHARLES H.; US;
 73) THE PITTSBURG U. MIDWAY COAL MINING COMPANY, COLORADO; US;
 74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020-BERLIN, WALLSTR. 23/24

54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER NORMALERWEISE FESTEN GELOESTEN KOHLE

57) Ziel der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren, bei dem ausreichende Mengen LSf zwecks Aufrechterhaltung eines Gesamt-Lösungsmittelgleichgewichts gewonnen werden können. Erfindungsgemäß werden ausgewählte Kohleverflüssigungstemperaturen und höhere Wasserstoffdrucke bei verkürzten Rückhaltezeiten angewendet. Dabei wird ein Schlamm aus Rohkohle und einem Umlauf-Lösungsmittel bei einem Wasserstoffdruck von mindestens 105 kg/cm² und einer Temperatur von etwa 455 bis 500°C während einer Verweilzeit von 0 bis 0,2 h zwecks Auflösung der Kohle und Bildung von normalerweise flüssiger gelöster Kohle und normalerweise fester gelöster Kohle behandelt. Das Reaktionsmedium wird abgelöscht zur Senkung der Temperatur auf deutlich unter 425°C und in Fraktionen separiert. Eine Fraktion umfaßt feste gelöste Kohle, etwa 10 Masse-% der Einsatzkohle. Eine zweite Fraktion umfaßt LSf, die als Umlauflösungsmittel zur Bildung des Einsatzschlammes dem Kreislauf wieder zugeführt wird. Die Menge LSf reicht aus, um mindestens 80% der zur Aufrechterhaltung des Lösungsmittelgleichgewichts erforderlichen Lösungsmittelmenge zu liefern.

229452 8 -1-

Berlin, den 2.11.81
58 880 12

Verfahren zur Herstellung einer normalerweise festen
gelösten Kohle

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer normalerweise festen gelösten Kohle und eines Flüssigdestillat-Folgeproduktes aus Einsalz-Rohkohle. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein Kohleverflüssigungsverfahren mit kontrollierter kurzer Verweilzeit zur Erzeugung von aschereduziertem bzw. aschearmem kohlenwasserstoffreichem Festbrennstoff aus gebrochener Rohkohle, bei dem ausreichend Lösungsmittel im Siedebereich flüssig (im folgenden mit "LSf" abgekürzt, d.Ü.) gewonnen wird, um das Gesamtverfahren im wesentlichen im Lösungsmittelgleichgewicht zu halten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In den bisheßigen Verfahren zur Herstellung aschefreier kohlenwasserstoffreicher Festbrennstoffe aus Kohle wird die rohe Aufgabekohle in einem kohlenwasserstoffhaltigen Lösungsmittel bei erhöhten Temperaturen und Drücken in Anwesenheit von Wasserstoff aufgelöst. Die suspendierten ungelösten Feststoffe werden dann durch Filtration, Lösungsmittel-Entaschung oder einen anderen Fest-Flüssig-Trennschritt beseitigt; die feststofffreie Flüssigkeit wird nun zur Rückgewinnung einer Benzin-Fraktion und einer LSf-enthaltenden Fraktion destilliert, wobei als Rückstand ein schwerelarmes aschefreies Produkt anfällt, welches bei Zimmertemperatur fest und allgemein als lösungsmittelraffinierte Kohle bekannt ist.

229452 8 - 1a-2-

Berlin, den 2.11.81

58 880 12

Ein charakteristisches Merkmal eines derartigen Verfahrens ist der mögliche Verlust eines beträchtlichen Anteils des Lösungsmittels entweder durch Polymerisation oder durch Hydrokrackungs-Reaktionen, während ein Teil der Kohle zu einer Flüssigkeit aufgelöst oder hydrierend gekrackt wird, die einen Siedepunkt aufweist, der innerhalb etwa des gleichen Bereiches wie jener des ursprünglichen Lösungsmittels liegt. Die Menge des von der Einsatzkohle gewonnenen Lösungsmittels sollte der Menge des verlorengegangenen Einsatz-Lösungsmittels zumindest entsprechen. Beträgt die gewonnene Nettomenge des Lösungsmittels weniger als Null, dann befindet sich der Prozeß nicht im Gleichgewicht.

Das Haupterzeugnis eines derartigen Verfahrens ist eher ein aschefreier Festbrennstoff als ein Flüssigbrennstoff. LSf ist somit kein wesentliches Nettoprodukt. Wird weniger Lösungsmittel als erforderlich gewonnen, dann kann eine Steigerung der Lösungsmittelmenge durch Steigerung der Geschwindigkeit der Hydrokrackungsreaktionen, durch Steigerung des Wasserstoffdruckes, der Wasserstoff-Zirkulationsgeschwindigkeit, der Verweilzeit oder durch Änderung des Verhältnisses Lösungsmittel : Kohle erreicht werden; derartige Mittel sind allerdings gewöhnlich sehr kostspielig. Weitere Maßnahmen zur Steigerung der Hydrierungs- oder Hydrokrackungsgeschwindigkeit der Kohle umfassen die Anhebung der Reaktionstemperatur, womit eine allgemeine Steigerung der Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit einhergeht. Dies ist eine der kostengünstigsten Maßnahmen. Auf Grund des übermäßigen Verkokens und des damit verbundenen Verlustes an Ausbeute ist dem Erhöhen der Temperatur zur Steigerung der Reaktions-Gesamtgeschwindigkeit jedoch eine praktische Grenze gesetzt. So kann beispielsweise eine Temperaturerhöhung von 425°C auf 450°C die Gesamt-Destillatausbeute unter den bei einem Lösungsmittelraffinierten Kohleverflüssigungsverfahren gewöhnlich herrschenden Bedingungen steigern, eine weitere Temperaturanhebung auf 475°C kann hingegen bereits ein Absinken des Gesamt-Destillatertrages zur Folge haben. Ähnlicherweise kann sich bei Temperatursteigerung in einem bestimmten Bereich die Netto-Lösungsmittelmenge zunehmend negativ gestalten, d.h. zunehmend unter die zur Aufrechterhaltung des Gesamt-Lösungsmittelgleichgewichtes benötigte Menge absinken.

Die bei Temperaturerhöhung von 450°C auf 475°C stattfindende Verringerung von Gesamt-Destillatausbeute und Umlauflösungsmittel rührt offenbar daher, daß sowohl die Geschwindigkeit der Hydrokrackung von Flüssigkeiten zu Gasen als auch die Geschwindigkeit der Polymerisation von aufgelöster Kohle zu unlöslicher organischer Substanz in einem solchen Temperaturbereich signifikant ansteigen.

Solange die Gesamtgeschwindigkeit der Umwandlung von Einsatzkohle steigt, solange besteht ein Großteil dieses Anstiegs im Hydrokracken zu Gasen und der Polymerisation zu unlöslicher organischer Substanz. Folglich kann Temperatursteigerung allein nicht genügend verfahrensbürtiges Lösungsmittel herbeischaffen, um das Gesamtverfahren im Lösungsmittelgleichgewicht zu halten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung einer normalerweise festen gelösten Kohle und eines Flüssigdestillat-Folgeproduktes, womit ausreichende Mengen Lsf zwecks Aufrechterhaltung eines Gesamt-Lösungsmittelgleichgewichtes gewonnen werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ausgewählte Kohle-verflüssigungstemperaturen heranzuziehen und gleiche oder auch höhere Wasserstoffdrücke als gewöhnlich bei allerdings verkürzten Rückhaltezeiten zu nutzen.

Der entaschte, normalerweise feste kohlenwasserstoffreiche Brennstoff wird in der vorliegenden Anmeldung als "normalerweise feste gelöste Kohle", "entaschte Kohle", "feste entaschte Kohle" oder ähnlich bezeichnet.

Das Verfahren der vorliegen Erfindung beinhaltet den kontinuierlichen Durchlauf eines Kohle und Lösungsmittelöl enthaltenden Schlamms gemeinsam mit Wasserstoff durch eine Vorwärm-Reaktionszone, wobei der Wasserstoffdruck in dieser

229452 8 - ~~2~~ - 5 -

Berlin, den 2.11.81
58 880 12

Anheizzone mindestens etwa 1500 psig (105 kg/cm^2) beträgt, also beispielsweise zwischen etwa 1500 und etwa 4000 psig (105 und 129 kg/cm^2), vorzugsweise zwischen etwa 1850 oder 1900 und etwa 3000 psig (129 oder 133 und 210 kg/cm^2), noch besser aber zwischen etwa 2000 und etwa 3000 psig (140 und 210 kg/cm^2). Der Aufgabschlamm reagiert in der Vorwärm-Reaktorzone bei einer Temperatur im Bereich zwischen etwa 455°C und etwa 500°C , vorzugs-

weise zwischen etwa 460°C und etwa 500°C, insbesondere zwischen etwa 465°C und etwa 490°C, um die Kohle im Flüssiganteil des Schlammes zu einer kohlehaltigen Flüssigkeit und normalerweise fester gelöster Kohle aufzulösen. Die Gesamtverweilzeit des Schlammes wird bei einem festgelegten Wert im Bereich von über 0 h bis etwa 0,2 h gehalten, vorzugsweise liegt er zwischen 0,02 h und etwa 0,15 h, insbesondere aber zwischen etwa 0,06 h und etwa 0,135 h. Die hochdestillierte Flüssigkeitsausbeute des Kurzzeitverfahrens der vorliegenden Erfindung ist von unbeständiger Natur und würde bei steigender Verweilzeit infolge Hydrokrackungs- und Polymerisationsreaktionen rasch verlorengehen. Daher muß die Schlamm-Rückhaltezeit genauestens auf einem festgelegten Wert gehalten werden. Die Gesamt-Verweil- oder Rückhaltezeit des Schlammes ist jene Zeitspanne, während welcher sich der Reaktionsschlamm innerhalb des durch die Erfindung vorgeschriebenen Temperaturbereiches befindet, sie basiert auf dem unter Umgebungsbedingungen gemessenen Gesamtvolumen des den Reaktop passierenden Schlammes, wobei der vom Gas eingenommene geringe Volumenanteil als zu vernachlässigen vorausgesetzt wird. Die Gesamt-Schlammverweilzeit wird durch kontinuierliches und direktes Ablöschen des abfließenden Reaktionsmediums kontinuierlich kontrolliert; d.h. das abfließende Reaktionsmedium wird mit einer Ablöschflüssigkeit zwecks sofortiger starker Temperaturverminderung vermischt, um die Polymerisations- und Hydrokrackungsreaktionen durch Senkung der Temperatur auf beispielsweise 425°C oder 370°C nachhaltig zu beenden oder zu hemmen. Das Ablöschen reduziert die Temperatur des abfließenden Mediums auf eine Stufe, auf der die instabilen, polymerisierbaren Verbindungen im LSf des abfließenden Reaktionsstromes stabilisiert werden. So wie das Ablöschen zur Konservierung von LSf durch Inhibieren der Polymerisationsreaktionen dient, so reduziert es darüber hinaus die Ausbeute an UOS (unlöslicher organischer Substanz), welche durch Polymerisationsreaktionen gebildet wird und den Ertrag an nutzba-

rem Folgeprodukt schmälert. Es ist daher ein charakteristisches Merkmal der vorliegenden Erfindung, daß der Anteil von UOS auf einer wasserfreien Kohlebasis stets unter 9 Masse-%, vorzugsweise unter 8 Masse-% und am besten unter 7 Masse-% oder sogar unter 6 Masse-% liegt. Ein Anteil von mehr als 9 Masse-% UOS weist darauf hin, daß das Ablöschen unsachgemäß vorgenommen wurde. Abgekühltes Flüssigdestillat ist ein geeignetes Ablöschmedium. Wasserstoffdruck, Temperatur und Verweilzeit werden in einer Weise aufeinander abgestimmt, daß das Reaktionsprodukt Flüssigdestillat (Flüssigkeit im Siedebereich $C_5 - 454^{\circ}C$ - wenngleich nicht notwendigerweise über den gesamten Bereich - welche LSf und Benzin umfaßt) in einer Menge enthält, die mindestens jener Menge gleichkommt, welche bei Durchführung des Verfahrens unter gleichen Wasserstoffdruck- und Temperaturbedingungen usw., aber bei längerer Gesamt-Verweilzeit des Schlammes, also bei Verweilzeiten von 0,3 h; 0,4 h; 0,5 h; 0,6 h o.ä. gewonnen werden kann. Unsere Entdeckung ist insofern bemerkenswert, als sie lehrt, daß eine größere Destillatausbeute eher bei kurzer als bei langer Verweilzeit gewonnen werden kann, und dies auch dann, wenn es sich bei dem Primärprodukt um normalerweise feste gelöste Kohle handelt, so daß die Produktion von Netto-Flüssigprodukt nicht gefördert wird.

Die unbeständige (unstable) Natur des Ertrages an hochdestillierten Flüssiganteilen bei der kurzen Verweilzeit macht es zwingend notwendig, daß die Schlamm-Verweilzeit kontrolliert und zu diesem Zwecke das Ablöschen vorgenommen wird. Das abfließende Reaktionsmedium kann separiert werden in eine die normalerweise feste gelöste Kohle enthaltende Fraktion, eine den mineralischen Rückstand enthaltende Fraktion, eine LSf umfassende Fraktion (z.B. im Siedebereich zwischen etwa $177^{\circ}C$ und etwa $454^{\circ}C$), eine niedriger siedende Benzinfraktion und Gase. Das LSf-Destillat wird dem Kreislauf als Verfahrenslösungsmittel

229452 8 - ~~8~~ ~~7~~ ~~8~~ -

Berlin, den 2.11.81

58 880 12

wieder zugeführt. Die gewonnene Menge LSf reicht aus, um mindestens 80 Masse-%, vorzugsweise aber mindestens 90 oder 100 Masse-% jener Menge bereitzustellen, die erforderlich ist, um den Prozeß im Gesamt-Lösungsmittelgleichgewicht zu halten. In der Regel bewegt sich das erforderliche Masseverhältnis von Lösungsmittel zu Einsatzkohle zwischen 1 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 1,5 : 1 und 3 : 1.

Somit war es überraschend festzustellen, daß ein Verfahren zur Umwandlung von Rohkohle in ein Folgeprodukt mit mindestens 30, 40 oder 50 Masse-% (auf wasserfreie Einsatzkohle bezogen) entaschtem, normalerweise festem kohlenwasserstoffreichem Brennstoff mit nur sehr kurzen Schlamm-Verweilzeiten durchgeführt und vermittels direkten Ablöschens beendet werden kann, wobei noch genügend Flüssigdestillat hervorgebracht wird, um das Verfahren im Gesamt-Lösungsmittelgleichgewicht zu halten. Darüber hinaus haben wir nunmehr die überraschende Entdeckung gemacht, daß das unter den Hochtemperatur-Bedingungen des Verfahrens gewonnene LSf nicht nur trotz seines wasserstoffarmen Zustandes als Umlauflösungsmittel gut geeignet ist, sondern daß es sich sogar hervorragend als Lösungsmittel eignet, verglichen mit Lösungsmittelölen, die bei niedrigerer Temperatur hergestellt werden und daher wasserstoffreicher sind. Es war überraschend herauszufinden, daß durch Wiedereinspeisung von LSf die Menge des gewonnenen KreislaufLösungsmittels über derjenigen Lösungsmittelmenge lag, die in einem anderen Verfahren bei längerer Verweilzeit und einfachem Durchlauf gewonnen wurde. Die Bezeichnung "Durchlauf-Lösungsmittel", wie sie in der vorliegenden Anmeldung verwendet wird, bezieht sich auf LSf, das - im Gegensatz zum vorliegenden Verfahren - aus einem konventionellen Kohleverflüssigungsverfahren mit längerer Retentionszeit (länger als 0,2 h) gewonnen wurde. Bei einer niedrigeren Temperatur und längerer Verweilzeit gewonnenes Lösungsmittel wird reicher an wasserstoffabgebenden Stoffen als das im vorliegenden Verfahren gewonnene Lösungsmittel sein, da

peraturen des vorliegenden Verfahrens dazu neigen, den Wasserstoff von den wasserstoffabgebenden Molekülen abzustreifen. Es wird deutlich, wie es zu der überraschenden Fähigkeit des Umlauflösungsmittels im vorliegenden Verfahren kommt, gegenüber einem wasserstoffreicheren Lösungsmittel die Ausbeute an Flüssigprodukt zu steigern. So wird das wasserstoffarme Umlauflösungsmittel der vorliegenden Erfindung der Verflüssigungszone ohne jeden weiteren Verfahrensschritt (wie etwa katalytischer oder nichtkatalytischer Hydrierung) direkt wieder zugeführt; das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung verzichtet darauf, irgendeine Hydrierungs-Reaktionszone nach dem Ablösch-Schritt und vor der Separierung des Produktes in die gewünschten Fraktionen einzuschalten. Ähnlicherweise wird auch die vom Kurzzeitverfahren bereitgestellte und während des Produkt-Trennungsschrittes zurückgewonnene LSf-Fraktion keiner Hydrierungsreaktion vor der Wiedereinspeisung ausgesetzt.

Gemäß einer der möglichen Verkörperungen der vorliegenden Erfindung wird das abfließende Reaktionsmedium von einer geheizten ersten Stufe - beispielsweise einer Röhrenzone - in eine ungeheizte zweite Stufe, nämlich eine Reaktionszone oder einen Lösebehälter geleitet, in welchem die exotherme Wärme der Hydrokrackungsreaktionen die Reaktionstemperatur in den gewünschten Bereich bringt und sie dort aufrechterhält. Danach erfolgt das Ablöschen des abfließenden Reaktionsmediums durch direkte Einspritzung von kaltem Flüssigdestillat oder anderer kühlender Flüssigkeit in den fließenden Ablaufstrom zwecks Beendigung der Polymerisationsreaktionen. Der in der vorliegenden Erfindung genutzte Lösebehälter kann eine geringere Kapazität als vordem genutzte entsprechende Behälter haben, da die Gesamt-Schlammverweilzeit weniger als 0,20 h beträgt und damit der Bedarf an einem großräumigen Lösebehälter geringer wird.

Gemäß einer anderen Verkörperung der vorliegenden Erfindung wird der Einsatzkohle und Lösungsmittelöl enthaltende Schlamm gemeinsam mit Wasserstoff einer Röhrenzone zugeführt, in welcher der Schlamm aufgewärmt und zur Reaktion gebracht wird; unmittelbar nach Verlassen der Röhrenzone wird das abfließende Reaktionsmedium durch direkte Einspritzung einer Kühlflüssigkeit abgelöscht, wodurch der Bedarf an einem großen und teuren konventionellen Lösebehälter entfällt.

Nach einer weiteren Verkörperung der vorliegenden Erfindung werden sowohl der Kreislaufschlamm (ein Strom aus mineralischem Rückstand, normalerweise fester gelöster Kohle und LSf) als auch ein separater LSf-Strom der Kohleverflüssigungszone wieder zugeführt, um so gesteigerte Mengen von Kreislaufauflösungsmittel zu erlangen und die Entschwefelung des festen entaschten Kohle-Folgeproduktes zu verbessern, während noch als Hauptprodukt der ersten Verfahrensstufe eine normalerweise feste gelöste Kohle erzeugt wird.

Nachstehend wird die Erfindung an Hand von Zeichnungen näher erläutert. In den beiliegenden Zeichnungen zeigen:

Fig. 1: das schematische Fließdiagramm eines Verfahrens zur Herstellung eines im wesentlichen aschefreien kohlenwasserstoffreichen normalerweise festen Brennstoffes aus Kohle gemäß der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2 und 3: veranschaulichen die unerwartet hohen Gesamt-Destillatausbeuten als Funktion von Verweilzeit und Temperatur beim Arbeiten nach dem Kurzzeitverfahren gemäß vorliegender Erfindung;

Fig. 4, 5 und 6: illustrieren den unerwartet niedrigen Wasserstoffverbrauch wie auch die entsprechend niedrigen C_1 bis C_4 - und Benzin-Ausbeuten beim Arbeiten nach dem Kurzzeitverfahren gemäß vorliegender Erfindung.

Beschreibung der bevorzugten Verkörperungen

Wie im Verfahrensablaufschemata in Fig. 1 dargestellt, wird pulverisierte Rohkohle, welche aus bituminöser Kohle, sub-bituminöser Kohle oder Braunkohle bestehen kann, dem Verfahrensablauf über Leitung 10 eingetragen und im Mischtank 14 mit Umlauf-LSf aus Leitung 12 zur Bildung eines Kohle-Lösungsmittel-Einsatzschlammes in Berührung gebracht. Bei der bevorzugten Abwicklung des Verfahrens ist ein Fremdkatalysator (nicht von der Einsatzkohle stammend) nicht erforderlich. In seiner bevorzugten Form wird das vorliegende Verflüssigungsverfahren also bei Abwesenheit eines Fremdkatalysators durchgeführt. In der Verfahrensvariante mit Ascheumlauf ist es im allgemeinen nicht notwendig, die Katalysefähigkeit der Asche vor der Wiedereinführung in den Kreislauf zu vergrößern. Wie im folgenden noch eingehender erörtert werden wird, enthält das Lösungsmittel in Leitung 12 LSF-Destillat (etwa 177 bis 454 °C) entweder ausschließlich oder eventuell auch gemeinsam mit Umlaufschlamm aus Leitung 17, welcher durch das Ventil 18 in einer Richtung mit dem Umlauflösungsmittel aus Leitung 16 durch Leitung 12 und den Mischtank 14 geführt wird. Der Einsatzschlamm aus Tank 14 bewegt sich durch Leitung 20 und Pumpe 22 und wird mit dem Kreislauf-Wasserstoff aus Leitung 63 vor dem Passieren durch Leitung 24 zur Vorwärmerröhre 26 vermischt, wobei die letztgenannte Röhre 26 im Ofen 28 angebracht ist. Die

229452 8- ~~10~~ - 12-

Berlin, den 2.11.81
58 880 12

Vorwärmerröhre 26 hat vorzugsweise ein weites Verhältnis von Länge zu Durchmesser; mindestens 100 oder 1000 oder auch mehr.

Der Schlamm wird in Ofen 28 auf eine Temperatur angewärmt, welche ausreicht, um die exothermen Reaktionen des Verfahrens in Gang zu setzen und zu gewährleisten, daß das Reaktionsgemisch durch diese exothermen Reaktionen im weiteren auf eine Temperatur von mindestens 455 °C - z. B. im Bereich von etwa 455 °C und etwa 500 °C, vorzugsweise zwischen etwa 460 °C oder 475 °C und etwa 490 °C - gebracht wird. Der Wasserstoffdruck in der Vorwärmerröhre 26 beträgt mindestens etwa 105 kg/cm² (1500 psig)

(105 kg/cm²), vorzugsweise zwischen etwa 1850 oder 1900 und 4000 psig (129 oder 133 und 280 kg/cm²), am besten zwischen etwa 2000 und etwa 3000 psig (140 und 210 kg/cm²). Die Wasserstoff-Einspeisungsrate liegt zwischen etwa 0,5 und etwa 6,0 - vorzugsweise zwischen etwa 1,5 und etwa 4,0 Masse-% (basierend auf der Masse des der Reaktion ausgesetzten Schlammes).

Der Reaktionsschlamm bewegt sich von Ofen 28 über Leitung 30, Dreiwegehahn 32, Leitung 34, Dreiwegehahn 36 zu Leitung 38, in der er durch Ablöschen mit irgendeiner geeigneten Ablöschflüssigkeit wie etwa kaltem, aus Leitung 40 zugeführtem Flüssigdestillat schlagartig unter etwa 371°C oder 427°C abgekühlt wird, was im wesentlichen alle Reaktionen und dabei insbesondere Polymerisations- und Hydrokrackungsreaktionen beendet. Der Ablöschschriff steuert kontinuierlich die effektive Reaktions-Verweilzeit des Schlammes innerhalb der vorgegebenen kurzen Zeitspannen.

Das forcierte Abkühlen oder Ablöschen kann mittels irgendeiner geeigneten Kühlflüssigkeit wie etwa eines aus dem Verfahren gewonnenen kalten Flüssigdestillatstromes, mittels Umlaufwasserstoffes o.ä. erfolgen. Im allgemeinen wird sich ein Flüssigdestillat kostengünstiger einsetzen lassen als Verfahrenswasserstoff, dessen Verwendung die Last auf dem Wasserstoff-Reinigungssystem nur vergrößert. Wird Flüssigdestillat als Ablöschflüssigkeit verwendet, dann kann es kontinuierlich durch Leitung 40 eingeführt werden, um eine kontinuierliche Direkteinspritzkühlung zu gewährleisten und so eine gesteuerte Schlammverweilzeit unter Reaktionsbedingungen von weniger als etwa 0,2 h, vorzugsweise zwischen etwa 0,02 und etwa 0,15 h, noch besser aber zwischen etwa 0,06 und etwa 0,135 h aufrechtzuerhalten.

Anderenfalls wird der Schlamm in der Vorwärmer-Rohrschlange

26 durch Leitung 30, Dreiwegehahn 32 und Leitung 41 zum Lösebehälter 42 geführt, in dem die exothermen Reaktionen ohne zusätzliche Wärme ablaufen. Der den Lösebehälter 42 verlassende Schlamm wird dann durch Leitung 44 und Dreiwegehahn 36 zu Leitung 38 geführt, in welcher er in der bereits beschriebenen Weise innerhalb einer festgelegten kurzen Verweilzeit von weniger als 0,2 h (12 min) abgelöscht wird. Der Wasserstoffdruck im Lösebehälter 42 entspricht im wesentlichen dem Wasserstoffdruck an der Ausgangsöffnung der Vorwärmerrohre 26.

Der Lösebehälter 42 der vorliegenden Erfindung besitzt ein gegenüber den bislang gewöhnlich benötigten Behältern beträchtlich geringeres Fassungsvermögen; dies auf Grund der im Verfahren benötigten kurzen Gesamt-Verweilzeit von weniger als 12 min innerhalb des von der vorliegenden Erfindung vorgeschriebenen Temperaturbereiches. Somit wird der zur Reaktion gebrachte Schlamm einer Gesamtverweilzeit von weniger als etwa 12 min ausgesetzt, wobei diese Zeitspanne die Verweildauer des Schlammes im Temperaturbereich der vorliegenden Erfindung sowohl innerhalb des Vorwärmers als auch innerhalb der Lösezonen mit umfaßt. Obwohl - wie bereits vermerkt - das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung keines Lösebehälters bedarf, kann nichtsdestoweniger je nach Wunsch ein Lösebehälter von vermindertem Fassungsvermögen mit Vorteil genutzt werden, nachdem der Aufgabeschlamm die exothermen Reaktionsbedingungen im Vorwärmer erreicht. Das die exotherme Reaktion durchlaufende Reaktionsgemisch sollte dann zum Lösebehälter geführt und vor dem Ablöschen einer fortlaufenden Reaktion ohne Wärmezusatz ausgesetzt werden.

Darüber hinaus vermindert der Einsatz eines Lösebehälters die Entgasung in den Vorwärmerröhren und bewirkt damit die Aufrechterhaltung einer hohen Wärmeübertragungseffizienz im Röhrensystem.

Das abgelöschte Reaktionsgemisch wird nun über Leitung 46 zum Hochdruckabscheider 47 geführt. Nicht zur Reaktion gelangter Wasserstoff und Kohlenwasserstoffdämpfe werden über Kopf durch Leitung 48 vom Abscheider 47 entfernt und dann zum Abscheider 49 zwecks Abscheidung der normalerweise flüssigen Kohlenwasserstoffe von den gasförmigen Kohlenwasserstoffen und von Wasserstoff geführt. Separator 49 kann eine Serie von Kondensatoren zwecks Abscheidung der Kohlenwasserstoffe im Flüssigzustand umfassen. Durch Leitung 50 wird ein Wasserstoffstrom vom Separator 49 abgenommen, er kann entweder über Leitung 56 vom System weggeführt, oder aber mittels Leitung 52 zur Gasreinigungszone 53 geleitet werden. Letztere kann Wascher zur Beseitigung von Verunreinigungen wie etwa Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Wasserdampf enthalten; diese Verunreinigungen können über Leitung 54 weggeführt werden, sie können aber auch zur Beseitigung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe durch eine (im Bild nicht gezeigte) Tieftemperaturzone geführt werden, die dann ein gereinigter Wasserstoffstrom zur Wiedereinspeisung in den Aufgabeschlamm in Leitung 24 über die Leitungen 62 und 63 verläßt. Bei Bedarf kann Zusatzwasserstoff über Leitung 25 zugeführt werden.

Kaltes Flüssigdestillat wird vom Abscheider 49 über die Leitungen 57 und 58 ausgetragen und zum Dreiwegehahn 60 geführt, von wo es entweder über Leitung 40 oder Leitung 68

als Ablöschflüssigkeit für das heiße Reaktionsprodukt zur Verfügung steht. Ein Teil der Flüssigkeit in Leitung 57 wird über Leitung 59 zur Destillationszone 80 geführt. Soll das abfließende Reaktionsmedium im Abscheider 47 abgelöscht werden, dann kann das Reaktionsgemisch in Leitung 38 direkt über Leitung 46 zum Abscheider 47 geführt werden, ohne daß es in der bereits beschriebenen Weise vom kalten Flüssigdestillat in Leitung 40 gelöscht wird. In diesem Fall wird das kalte Flüssigdestillat zum Ablöschen über Leitung 68 direkt in den Abscheider 47 eingeleitet. Ebenso kann die Reaktionsmischung durch gleichzeitiges Einführen von kaltem Flüssigdestillat sowohl aus Leitung 40 als auch aus Leitung 68 in die Leitung 38 bzw. in den Abscheider 47 abgelöscht werden.

Mittels Leitung 70 wird vom Boden des Abscheiders 47 ein Schlamm entfernt, der aus normalerweise flüssiger Kohle, normalerweise fester gelöster Kohle, ungelöster Kohle und Kohlemineralien (Asche) besteht. Der Schlamm wird über Ventil 71 und Leitung 72 zur Feststoff-Abscheiderzone 74 gebracht, welche aus einer Filterzone oder einer Lösungsmittel-Entaschungszone bestehen kann, wobei in letztgenannter ein Lösungsmittel wie etwa Benzen oder aus Kohle abgeleitetes Benzin zur Trennung des Einsatzschlammes in eine unter den gegebenen Abscheidebedingungen im Lösemittel lösliche Fraktion sowie in die unter den gegebenen Bedingungen unlösliche Fraktion verwendet wird. Die unlösliche Fraktion wird im wesentlichen die gesamten Kohleminerale, d. h. Asche enthalten; letztere wird mittels Leitung 76 entfernt. Handelt es sich bei Zone 74 um eine Filtrationszone, dann wird der Strom in Leitung 76 Filterkuchen enthalten. Ist andererseits Zone 74 eine Lösungsmittel-Entaschungszone, dann kann sie nach der Destillationszone 80 in Leitung 85 lokalisiert werden.

229452 8 - ~~14~~ - ~~17~~ -

Berlin, den 2.11.81
58 880 12

Das Filtrat oder die feststofffreie Lösung aus der Feststoff-Abscheiderzone 74 wird mittels Leitung 78 zur Destillationszone 80 transportiert, welche aus einer atmosphärischen Destillationssäule oder einer Vakuum-Destillationssäule oder einer in Reihe angeordneten atmosphärischen und Vakuum-Destillationssäule bestehen kann. Benzin wird mittels Leitung 81 aus der Destillationszone 80 weggeführt. Das Flüssigdestillat wird über Leitung 82 aus der Destillationszone 80 entfernt; ein Teil dieser Substanz kann als Flüssigprodukt über Leitung 84 gewonnen werden.

Mindestens ein Teil des Flüssigdestillates in Leitung 82 und grundsätzlich das gesamte LSf wird über Leitung 83 zu Leitung 16 zwecks Rückführung zum Mischtank 14 und damit zum Einsatz

als KreislaufLösungsmittel in der bereits beschriebenen Weise transportiert. Es wurde am wenigsten erwartet, daß ein Kurzzeitverfahren, in welchem das Hauptprodukt ein aschefreier, kohlenwasserstoffreicher, normalerweise fester Brennstoff mit einem Gehalt von mindestens 30 oder 40 oder 50 Masse-% der wasserfreien Einsatzkohle ist, LSf in einer Menge bereitstellt, die zur Aufrechterhaltung des Lösungsmittelgleichgewichtes im Verfahren ausreicht. Desgleichen war der Wasserstoffbedarf des Kurzzeitverfahrens der vorliegenden Erfindung beträchtlich geringer als erwartet, er kann - berechnet auf der Basis von wasserfreier Einsatzkohle - beispielsweise zwischen etwa 0,5 oder 1,0 und etwa 2,5 Masse-% liegen.

Obwohl das Kurzzeitverfahren der vorliegenden Erfindung eine ausreichende Menge von KreislaufLösungsmittel bereitzustellen imstande ist, so genügt diese Tatsache allein noch nicht, um ein Kurzzeitverfahren auch in großtechnisch-kommerzieller Hinsicht lebensfähig zu erhalten. Das durch die Kohleverflüssigung direkt bzw. durch zusätzliche Aufbereitung von Flüssigdestillat gewonnene LSf muß darüber hinaus eine für Kreislaufzwecke befriedigende Güte aufweisen. Normalerweise sollte erwartet werden, daß unter hohen Temperaturen erzeugtes flüssiges Lösungsmittel auf Grund eines relativ niedrigen Wasserstoff : Kohlenstoff*Verhältnisses für Umlaufzwecke weniger zufriedenstellend ist. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann indessen nicht nur ausreichend Umlauflösungsmittel zur Aufrechterhaltung eines Gesamt-Lösungsmittelgleichgewichtes liefern, das produzierte Umlauflösungsmittel ist darüber hinaus trotz eines niedrigen Wasserstoffgehaltes für ein kontinuierliches Umlaufen voll befriedigend. Wir haben in der Tat die Entdeckung gemacht, daß das im Verfahren erzeugte Umlauf-LSf das Umlauf-Lösungsmittelgleichgewicht im Vergleich zur Verwendung eines in einem anderen Verfahren mit längerer Verweilzeit hergestellten DurchlaufLösungsmittels verbessert. Eine mögliche Erklärung

für die verbesserte Lösungsmittel-Rückgewinnung durch Verwendung des im Verfahren selbst produzierten Lösungsmittels besteht darin, daß die weniger hitzebeständigen Anteile des Einweg-Lösungsmittels durch thermostabilere, gegenüber der Krackung zu Gasen widerstandsfähigere Strukturen ersetzt werden.

Die Bodensätze werden mittels Leitung 85 aus der Destillationssäule 80 entfernt, und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur, bei dem sich dieses Material verfestigt, kann der entstandene, im wesentlichen aus aschefreiem Brennstoff bestehende Feststoff mittels Leitung 86 als ein Produkt des Verfahrens gewonnen werden. Ein Teil oder auch die Gesamtheit des normalerweise festen kohlenwasserstoffreichen Produktes in Leitung 85, welches ausreichend normalerweise flüssiges Öl enthält, um den Strom pumpfähig zu machen, kann über Leitung 88 gemeinsam mit Wasserstoff aus Leitung 92 zu einer konventionellen Hydrierzone 90 geleitet werden, um das Produkt zu einem Flüssigdestillat umzuwandeln, welches dann als hochwertiger Flüssigbrennstoff aus dem Verfahren gewonnen werden kann. Bei Vorrücken zur katalytischen Hydrierzone 90 wird im Verfahren kein Fremdkatalysator verwendet. Wird von Leitung 82 der Destillationszone 80 zu wenig Umlauflösungsmittel bereitgestellt, um das Verfahren im Gesamt-Lösungsmittelgleichgewicht zu halten, dann kann normalerweise festes kohlenwasserstoffreiches Material in Leitung 85 zu einer wasserstoffangereicherten Flüssigkeit umgewandelt werden, welche im Verflüssigungsverfahren der vorliegenden Erfindung als Umlauflösungsmittel vorteilhaft genutzt werden kann.

229452 8 - ~~17~~ - 20 -

Berlin, den 2.11.81
58 880 12

Das normalerweise feste kohlenwasserstoffreiche Produkt der vorliegenden Erfindung besitzt einen hohen benzenlöslichen Gehaltsanteil, der es im besonderen für eine Hydrierung einschließlich des Hydrokrackens zu LSf prädestiniert. Die benzenlöslichen Anteile machen jene Fraktion des festen entaschten Kohleproduktes aus, welche die niedrigeren relativen Molekülmassen aufweisen. Ihre Messung erfolgt in nachstehender Weise: Eine Probe des normalerweise festen kohlenwasserstoffreichen Produktes wird in eine poröse Extraktionshülse eingebracht. Diese Extraktionshülse wird in einem Soxhlet-Extraktionsapparat eingesetzt, der mit einem Kondensator ausgestattet ist. Eine beheizte Rundbodenflasche wird am Boden des Extraktionsapparates angebracht, um als Reservoir beim Verdampfen des Benzens zu dienen. Das von der Flasche heraufgekochte Benzen wird im Kondensator verflüssigt und passiert dann die in Extraktionshülse und Soxhlet-Extraktionsapparat befindliche Probe. Die benzenlöslichen Komponenten der Probe werden beim Hindurchtreten des Benzens durch die in der Extraktionshülse befindliche Probe extrahiert. Dies wird über eine Zeitspanne von 28 h fortgesetzt, um zu sichern, daß alle löslichen Komponenten entfernt werden. Nach der 28-stündigen Behandlung wird die Beheizung abgestellt, die in der Extraktionshülse verbleibende Probe wird zwecks Feststellung der Quantität des verbleibenden Materials getrocknet und gewogen. Die Differenz zwischen dieser Menge und der Originalmasse der Probe ist der benzenlösliche Anteil der Probe.

Die Vorteile einer höheren benzenlöslichen Charge beim Hydrokracken werden von E. Gorin in US-S Nr. 3 018 241 beschrieben; hierauf wird im vorliegenden Text Bezug genommen. Das

Hydrokracken des normalerweise festen kohlenstoffreichen Materials in der Hydrierzone 90 wird von einer Verringerung der relativen Molekülmasse und darüber hinaus von Schwefel- und Stickstoffentzug begleitet. Das Hydrokracken in der Hydrierzone 90 kann bei einem Wasserstoffdruck im Bereich von etwa 1000 und etwa 5000 psig (70 bis 350 kg/cm^2), vorzugsweise zwischen etwa 2000 und etwa 4000 psig (140 bis 280 kg/cm^2) vorgenommen werden; die Temperatur kann im Bereich von etwa 370°C bis etwa 510°C , vorzugsweise zwischen etwa 400°C und etwa 480°C liegen, wobei ein geeigneter Hydrierkatalysator verwendet wird, welcher beispielsweise Trägermetalle der Gruppe VIB und VIII in Form von Oxiden und/oder Sulfiden wie etwa NiW oder CoMo auf einem Krackungsträger wie etwa Aluminiumoxid oder Silika-Tonerde umfassen kann.

Der Abfluß aus Hydrierzone 90 wird über Leitung 94 zur Destillationszone 96 geleitet. LSf wird aus der Zone 96 über Leitung 98 zurückgeführt; über Leitung 100 wird eine gasförmige Fraktion entfernt, und eine Bodensatzfraktion mit einem Siedepunkt über dem des LSf wird über Leitung 102 zurückgeführt. Das LSf in Leitung 98 wird zu Leitung 99 geführt und mit dem Umlauflösungsmittel aus Leitung 83 kombiniert, um einen etwaigen Mangel an KreislaufLösungsmittel auszugleichen und das Gesamt-Lösungsmittelgleichgewicht des Verfahrens aufrechtzuerhalten. Das Gesamt-Umlauflösungsmittel wird mittels Leitung 16, Ventil 18 und Leitung 12 zum Mischtank 14 geleitet, um dort mit der Rohkohle vermischt zu werden. Jeglicher LSf-Überschuß in Leitung 98 kann über Leitung 104 als Folgeprodukt abgeführt werden. Die gasförmige Wasserstoff-Fraktion in Leitung 100 kann über Leitung 52 zur Reinigung in Zone 53 gebracht werden.

Wenn gewünscht, kann ein Teil der Sumpfprodukte vom Abscheider 47 über Leitung 70 zurückgeführt und über Ventil 71 und Leitung 17 zur Mischung mit dem in Leitung 16 befindlichen Umlauflösungsmittel gebracht werden, um einen Rücklauf-Schlammstrom in Leitung 12 zu bilden, welcher dann im Misch-tank 14 mit der Rohkohle zusammengebracht wird. Die Menge an Rücklaufschlamm in Leitung 17 beträgt weniger als 75 Masse-% der Gesamt-Einsatzschlamm-Masse, also beispielsweise von etwa 0 bis etwa 75 Masse-%, vorzugsweise zwischen etwa 20 oder 30 und etwa 70 Masse-%. Ähnlicherweise erreicht das in Leitung 16 genutzte Umlauflösungsmittel zwischen etwa 0 und etwa 70, vorzugsweise zwischen etwa 0 und etwa 40 oder 65 Masse-% der Einsatzschlamm-Gesamtmasse, während die Einsatzkohle zwischen etwa 25 und etwa 50, vorzugsweise zwischen etwa 30 und etwa 40 Masse-% der Einsatzschlamm-Gesamtmasse ausmacht. Der Schlammkreislauf kann eine größere Menge an Umlauflösungsmittel bereitstellen, als dies durch den Umlauf von Lösungsmittel allein möglich ist. Darüber hinaus verbessert der Schlammumlauf in der beschriebenen Art in beträchtlichem Maße die Entschwefelung des in Leitung 86 zurückgewonnenen normalerweise festen gelösten Kohle-Folgeproduktes. Somit resultiert die Verwendung von Umlaufschlamm im Kurzzeitverfahren der vorliegenden Erfindung sowohl in erhöhten Mengen an Umlauflösungsmittel als auch in verbesserter Entschwefelung des festen kohlenwasserstoffreichen Brennstoff-Folgeproduktes.

Ausführungsbeispiel

Die nachstehenden Beispiele verfolgen nicht die Absicht, die Erfindung einzugrenzen, sie sind lediglich zum Zwecke der Illustration angeführt. Bei allen Prozentangaben handelt es sich - sofern nicht anders angegeben - um Masse-%.

Beispiel 1

Zum Vergleich der Wirkung von Temperatur- und Druckverhältnissen auf die Kohleverflüssigung bei kurzen Verweilzeiten wurden Versuche durchgeführt, in denen als Einsatzmaterial für den Verflüssigungsreaktor eine Kohle aus Westkentucky mit folgenden Analysewerten verwendet wurde:

Elementanalyse, Masse-% (Trockenmasse-Basis)

Kohlenstoff	71,2
Wasserstoff	5,1
Schwefel	3,4
Stickstoff	1,5
Sauerstoff	7,4
Asche	11,4

Abgemessene Kohlemengen wurden mit einem Lösungsmittel vermischt, welches aus einem konventionellen Lösungsmittelraffinierten Kohleverflüssigungsverfahren mit längerer Verweilzeit als jener des Verfahrens gemäß vorliegender Erfindung stammte. Der Kohle-Lösungsmittel-Schlamm wurde der Verflüssigung bei 450 °C und 475 °C bei Verweilzeiten von 4 bzw. 8 min unter einem Wasserstoffdruck von 140 kg/cm² (2000 psig) und einer Wasserstoff-Einspeisungsrate von 1,0 Masse-% (bezogen auf den Schlamm) ausgesetzt. Die Durchschnittsausbeuten verschiedener Durchläufe unter den eben genannten jeweiligen Bedingungen sind in Tabelle I dargestellt.

229452 8 -21- -24-

Tabelle I

	<u>Ertrag, Masse-% Trockenkohle</u>	
	<u>Reaktor-Verweilzeiten</u>	
	<u>4 min</u>	<u>8 min</u>
Gesamtdestillat		
450°C	7,8	11,4
475°C	11,1	14,5
Umlauflösungsmittel		
450°C	-10,7	- 2,5
475°C	- 6,6	+ 1,1
Unlösliche organische Substanz		
450°C	7,0	6,3
475°C	6,4	6,1
C ₁ ...C ₄		
450°C	1,1	1,2
475°C	2,3	4,1
Benzenlösliche in fester entaschter Kohle, Masse-%		
450°C	---	57,0
475°C	58,6	63,5

Die Daten in Tabelle I zeigen, daß die Menge des gewonnenen Umlauflösungsmittels bei 450°C und 8 min Verweilzeit (-2,5) nicht ausreicht, um ein Verfahren mit Lösungsmittel-Selbstversorgung zu gewährleisten. Durch Steigerung der Temperatur von 450°C auf 475°C bei einem Wasserstoffdruck von 2000 psig (140 kg/cm²) und 8 min Verweildauer wird die Umlauflösungsmittelmenge von etwas weniger als Null auf einen durchschnitt-

lichen Überschuß von 1,1 Masse-% gesteigert, womit ein System demonstriert wird, welches sich nicht nur im Lösungsmittelgleichgewicht befindet, sondern in dem sogar noch ein Lösungsmittelüberschuß erreicht wird. Bei einer Verweildauer von 4 min sowohl bei 450 °C als auch bei 475 °C ist die erzielte Menge an Umlauflösungsmittel negativ, d. h. das System produziert nicht genügend Lösungsmittel, um ein Lösungsmittelgleichgewicht aufrechtzuerhalten; das System benötigt eine externe Lösungsmittelquelle. Immerhin ist das Umlauflösungsmittel bei 475 °C (-6,6) näher am Gleichgewichtszustand als bei 450 °C (-10,7). Somit veranschaulichen die Testergebnisse den Vorteil hoher Temperaturen beim Arbeiten mit kurzer Verweilzeit.

Tabelle I verdeutlicht einen weiteren Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, indem sie zeigt, daß ein Temperaturanstieg von 450 °C auf 475 °C bei 8 min Verweilzeit den benzenlöslichen Gehalt des entaschten, normalerweise festen Kohlenfolgeproduktes des Verfahrens von 57,0 Masse-% auf 63,5 Masse-% steigert. Dies ist insofern von Vorteil, als die benzenlöslichen Bestandteile diejenige Fraktion des genannten entaschten Kohlenfolgeproduktes mit den geringeren relativen Molekülmassen ausmachen und diese zur Umwandlung in Umlauflösungsmittel durch katalytische Hydrierung besser geeignet sind als nicht benzenlösliches Material.

Figur 2 stellt die Gesamt-Destillatausbeute als Funktion der Verweilzeit bei Reaktionstemperaturen von 475 °C bzw. 450 °C und einem Wasserstoffdruck von 2000 psig (140 kg/cm²) grafisch dar. Die durchgezogenen Linien in Fig. 2 zeigen gene-

rell die Destillatausbeuten bei Verweilzeiten über dem Bereich jener Verweilzeiten, die in der vorliegenden Erfindung festgelegt sind. Die vereinzelt Datenpunkte stellen jedoch die mittlere Gesamt-Destillatausbeute aus Tabelle I für die 4-min- und 8-min-Verweilzeit-Läufe dar. Die in Fig. 2 mit "RS" bezeichneten tatsächlichen Datenpunkte wurden unter Verwendung von Lösungsmittel berechnet, welches aus dem Umlauf im Kurzzeitverfahren gemäß vorliegender Erfindung gewonnen wurde. Die übrigen Datenpunkte wurden auf Grund des Einsatzes eines Lösungsmittels ermittelt, welches aus einem konventionellen Lösungsmittelraffinierten Kohleverflüssigungsverfahren stammte. Die durchgezogenen Anteile der Kurven in Fig. 2 wurden durch mathematische Korrelation auf der Basis von tatsächlichen Läufen bei zahlreichen Temperaturen und bei generell längeren Verweilzeiten, als sie die vorliegende Erfindung vorschreibt, gewonnen.

Die durchgezogenen Teile der Kurven in Fig. 2 zeigen, daß bei steigender Verweilzeit wahrscheinlich auf Grund von Hydrocrackungsreaktionen auch die Gesamt-Destillatausbeute ansteigt. Vorauszusagen wäre somit anhand der durchgezogenen Anteile der Kurven, welche konventionelle und damit längere Verweilzeiten als jene der vorliegenden Erfindung beinhalten, daß bei Absinken der Verweilzeit gegen Null auch der Gesamt-Destillatertrag seine Tendenz zur Verminderung fortsetzen würde. In der Tat geht aus Fig. 2 hervor, daß beim Arbeiten bei einer Temperatur von 450 °C und einem Wasserdampfdruck von 2000 psig (140 kg/cm²) die Kurve im wesentlichen dieser Voraussage folgt, da die einzelnen beim Arbeiten mit 450 °C erzielten Wertepunkte rasch gegen Null absinken und allesamt unter der durchgezogenen 450 °C-Kurve liegen. Im Falle der 475 °C-Kurve tritt der vorausgesagte

Abfall gegen Null nicht sofort ein. Vielmehr zeigt die Gesamt-Destillatausbeute beim Absinken der Verweildauer unter den Bereich von 0,2 h - d.h. etwa 4 oder 8 min - plötzliche und steile Anstiege, so daß also der tatsächliche Destillatertrag bei diesen kurzen Verweilzeiten viel größer als vorausgesagt ist.

Ähnlich vorteilhafte Wirkungen des Arbeitens mit kurzen Verweilzeiten wurden in bezug auf den Wasserstoffverbrauch, die C_1 bis C_4 -Ausbeute und die Benzinausbeute beobachtet. Wasserstoffverbrauch, Benzinausbeute und C_1 bis C_4 -Erträge sind bei kurzen Verweilzeiten niedriger, als anhand der Korrelationsrechnung vorausgesagt. Die niedrigere Wasserstoffkonsumtion ist vornehmlich ein Resultat der geringeren Ausbeuten an Benzin und C_1 bis C_4 -Fraktionen; dies ist von Vorteil, da das Hauptziel des Verfahrens darin besteht, das normalerweise feste gelöste Kohle-Folgeprodukt bei minimalen Wasserstoffkosten zu erzeugen.

Somit stellt Fig. 2 grafisch dar, daß das Kohleverflüssigungsverfahren der vorliegenden Erfindung mit sehr kurzen Verweilzeiten gefahren werden kann und dabei dennoch erhebliche Destillatmengen hervorgebracht werden, unter denen Umlauflösungsmittel eine wesentliche Fraktion darstellt. Darüber hinaus demonstriert Fig. 2, daß die Destillatausbeute in hohem Maße von der jeweiligen Kombination von Temperatur und Verweilzeit beim speziell gewählten Wasserstoffdruck abhängt. Fig. 2 veranschaulicht deutlich, daß zur Erlangung einer hohen Destillatausbeute bei gegebener Temperatur und kurzer Verweildauer das abfließende Reaktionsmedium sehr

rasch abgelöscht werden muß, um den hohen Destillatertrag zu schützen. Die grafischen Darstellungen zeigen, daß der hohe Destillatertrag von flüchtigem Charakter ist (die Destillatmoleküle sind instabil) und daß dieser hohe Ertrag unter der gegebenen Reaktionstemperatur bei steigender Verweilzeit sogar schon unter 10 min unverzüglich verlorengelangen kann.

Obwohl sich der Vorteil kurzer Verweilzeiten weniger bei einer Betriebstemperatur von 450 °C als vielmehr bei 475 °C manifestierte, lassen die Kurven in Fig. 2 interessanterweise erkennen, daß bei langen Verweilzeiten die 450 °C-Kurve höhere Destillatausbeuten verspricht als die 475 °C-Kurve. Es ist anzumerken, daß bei sehr langen Verweilzeiten der Destillater-

tragsunterschied zwischen den 450°C- und 475°C-Kurven zu verschwinden scheint.

Obwohl es nicht beabsichtigt ist, die vorliegende Erfindung auf irgendeine spezielle Theorie oder einen Mechanismus zu begrenzen, so tritt doch in Erscheinung, daß mit steigenden Reaktionstemperaturen die Geschwindigkeit der Bildung von instabilen freien Radikalen im Destillatbereich zunimmt und bei hohen Reaktionstemperaturen die Geschwindigkeit der Stabilisierung der freien Radikale mit Wasserstoff generell nicht so hoch ist wie die Bildungsgeschwindigkeit der freien Radikale. Daher handelt es sich bei der Existenz der freien Radikale um eine vergängliche Erscheinung, und bei nur geringer Verlängerung der Reaktionszeit wird die Geschwindigkeit von Polymerisation und/oder Hydrokrackung der freien Radikale die Geschwindigkeit der Bildung von freien Radikalen übertreffen.

Beispiel 2

Dieses Beispiel veranschaulicht die Wirkung einer weiteren Steigerung der Reaktionstemperatur.

Teilmengen von bituminöser Kohle des bereits in Beispiel 1 verwendeten Typs wurden bei Temperaturen von 475°C und 490°C und Verweilzeiten von 4 bzw. 6 min unter einem Wasserstoffdruck von 2000 psig (140 kg/cm²) und einer Wasserstoff-Einspeisungsrate von 1,0 Masse-% (auf der Basis der Schlamm-Masse) aufgelöst. Es wurden die gleichen Lösungsmittel wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle II dargelegt.

229452 8 ~~-26-~~ -30-

Tabelle II

	<u>Ertrag, Masse-% Trockenkohle</u>	
	<u>Reaktor-Verweilzeiten</u>	
	<u>4 min</u>	<u>6 min</u>
Gesamtdestillat		
475°C	11,1	8,1
490°C	6,6	4,1
Umlauflösungsmittel		
475°C	-6,6	-7,1
490°C	-12,3	-12,3
Unlösliche organische Substanz		
475°C	6,4	6,2
490°C	6,7	7,5
C ₁ ...C ₄		
475°C	2,3	3,3
490°C	3,8	5,1
Benzenlösliche in fester entaschter Kohle, Masse-%		
475°C	58,6	65,9
490°C	64,1	57,3

Die Angaben in Tabelle II lassen erkennen, daß bei Temperatursteigerung von 475°C auf 490°C bei Verweilzeiten von 4 und 6 min die Menge des gewonnenen Umlauflösungsmittels und die Gesamt-Destillatausbeute zurückgehen. Darüber hinaus steigt die Ausbeute an unlöslicher organischer Substanz. Dies steht im Gegensatz zur Zunahme der Gesamt-Destillatausbeuten und

der Abnahme des Gehaltes an unlöslicher organischer Masse, welche dann eintreten, wenn die Temperatur von 450 °C auf 475 °C gesteigert wird. Zusätzlich vermindert sich in den 6-min-Tests der benzenlösliche Anteil des normalerweise festen Folgeproduktes von 65,9 Masse-% auf 57,3 Masse-%. Demgegenüber erhöhte sich der benzenlösliche Anteil des normalerweise festen Folgeproduktes in den Versuchen mit 4 min Verweilzeit bei Temperatursteigerung von 475 °C auf 490 °C von 58,6 Masse-% auf 64,1 Masse-%. Wie bereits erläutert, stellen die Benzenlöslichen jenen Anteil des festen Folgeproduktes, der leichter durch katalytische Hydrokrackung zu Flüssigdestillaten umgewandelt werden kann.

Fig. 3 veranschaulicht die Gesamt-Destillatausbeute als Funktion der Temperatur bei Verweilzeiten von 4, 6 bzw. 8 min bei einem Wasserstoffdruck von 2000 psig (140 kg/cm²) und einer Wasserstoff-Einspeisungsrate von 1,0 Masse-% (bezogen auf die Schlamm-Masse) dar. Die durchgezogenen Teile der Kurven in Fig. 3 wurden - wie im Falle der Fig. 2 - durch mathematische Korrelation ermittelt. Die vereinzelt Datenpunkte repräsentieren die mittleren Gesamt-Destillatausbeuten aus den obenstehenden Tabellen I und II.

Die durchgezogenen Kurven in Fig. 3, welche die über Korrelationsrechnung vorausgeschätzten Gesamt-Destillaterträge darstellen, weisen darauf hin, daß die Gesamt-Destillatausbeute bei kurzer Verweilzeit und steigender Temperatur stetig abnimmt. Die tatsächlichen Meßergebnisse deuten jedoch an, daß der Gesamt-Destillatertrag bis zu einem Maximum bei etwa 475 °C ansteigt; dieser Wert liegt über dem durch Korrelation vorausgeschätzten Wert; dann kommt es - im Vergleich zur Voraussage - zu einer weniger raschen Ausbeutenminderung.

Die Fig. 4, 5 und 6 zeigen Wasserstoffverbrauch, C_1 bis C_4 -Ertrag bzw. Benzinерtrag in Abhängigkeit von der Temperatur bei Verweilzeiten von 4, 6 und 8 min sowie unter den in Fig. 3 beschriebenen Bedingungen. Wie bei Fig. 3 wurden die durchgezogenen Kurven der Fig. 4, 5 und 6 durch Korrelationsrechnung ermittelt, während die isolierten Datenpunkte die mittleren Werte für Wasserstoffverbrauch, C_1 bis C_4 -Ausbeute und Benzinausbeute aus mehreren Läufen unter den beschriebenen jeweiligen Versuchsbedingungen zeigen.

Der korrelativ ermittelte Wasserstoffbedarf nimmt - wie Fig. 4 zeigt - mit steigender Temperatur deutlich zu. Ähnlicherweise verdeutlichen die Fig. 5 und 6 einen entsprechend starken Anstieg von C_1 bis C_4 - und Benzinерtrag bei zunehmender Temperatur. Die tatsächlichen Meßergebnisse zeigen indes, unter den Voraussagen liegende Werte bzw. eine langsamere Steigerungsrate.

Beispiel 3

Zu Vergleichszwecken wurden Versuche bei konventionellen Verweilzeiten und sonstigen Verfahrensbedingungen durchgeführt; verwendet wurden dabei Teilmengen einer aus dem westlichen Kentucky stammenden bituminösen Kohle folgender Zusammensetzung:

Elementanalyse, Masse-% (Trockensubstanz-Basis)

Kohlenstoff	71,1
Wasserstoff	5,0
Schwefel	3,8
Stickstoff	1,3
Sauerstoff	7,4
Asche	11,4

Teilmengen der Kohle wurden mit einem Lösungsmittel vermischt, welches in einem mit vergleichsweise längerer Verweilzeit arbeitenden Verfahren hergestellt worden war; das Gemisch wurde Reaktionstemperaturen von 425 °C, 450 °C und 475 °C unter einem Wasserstoffdruck von 70 kg/cm² (1000 psig) bei Verweilzeiten von 24, 30 bzw. 42 min ausgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle III dargestellt.

Tabelle III

	<u>Ertrag, Masse-% Trockenkohle</u>		
	<u>Reaktor-Verweilzeiten</u>		
	<u>24 min</u>	<u>30 min</u>	<u>42 min</u>
Gesamtdestillat			
425 °C	-	9,3	11,0
450 °C	10,3	10,4	13,0
475 °C	5,0	1,0	5,1
Umlauflösungsmittel			
425 °C	-	- 3,6	- 9,6
450 °C	- 7,8	- 9,1	- 11,9
475 °C	- 16,2	- 28,4	- 26,8
Unlösliche org. Substanz			
425 °C	-	7,7	10,1
450 °C	9,5	9,4	9,4
475 °C	11,5	12,2	10,8
C ₁ bis C ₄			
425 °C	-	1,8	2,7
450 °C	2,8	3,5	5,6
475 °C	7,1	7,0	8,2

Die Angaben in Tabelle III zeigen, daß bei Verweilzeiten, wie sie für bisherige Lösungsmittelraffinierte Kohleverflüssigungsverfahren typisch waren, ein Temperaturanstieg von 425 °C auf 450 °C den Gesamt-Destillatertrag nur geringfügig erhöht, daß aber ein weiterer Temperaturanstieg auf 475 °C ein Absinken der Gesamt-Destillatausbeute zur Folge hat. Die Menge des gewonnenen Umlauflösungsmittels ist beständig negativ und wird zunehmend negativ, wenn die Temperatur über den Bereich von 425 bis 475 °C hinaus erhöht wird. Tabelle III läßt erkennen, daß bei einem Wasserstoffdruck von 70 kg/cm² (1000 psig) die nachteilige Wirkung einer Temperatursteigerung von 450 °C auf 475 °C auf den Umlauflösungsmittelertrag sehr viel deutlicher ausgeprägt ist als bei einer entsprechenden Temperatursteigerung von 425 °C auf 450 °C.

Der Rückgang der Ausbeuten an Gesamtdestillat und Umlauflösungsmittel infolge Temperatursteigerung von 450 °C auf 475 °C bei 70 kg/cm² (1000 psig) resultiert offensichtlich aus der Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Hydrokrackung des Lösungsmittels zu Gasen und die Geschwindigkeit der Polymerisation von gelöster Kohle zu unlöslicher organischer Substanz in diesem Temperaturbereich erheblich zunimmt. Das Auftreten von Polymerisationsreaktionen wird durch das bei Temperaturerhöhung erfolgende Ansteigen der Produktion von unlöslicher organischer Substanz ausgewiesen. Das Auftreten von Hydrokrackungsreaktionen wird durch das bei Temperaturerhöhung erfolgende Ansteigen der Produktion von C₁ bis C₄-Gasen ausgewiesen. Beispielsweise steigt bei 30 min Verweilzeit die unlösliche organische Substanz von 9,4 Masse-% auf 12,2 Masse-% sowie der C₁ bis C₄-Gasertrag von 3,5 auf 7,0 Masse-%, wenn die Temperatur von 450 °C auf 475 °C erhöht wird.

229452 8 - ~~30a~~ - 35-

Berlin, d. 2.11.81

58 880 12

Beispiel 4

Im folgenden Beispiel werden die Wirkungen von Temperatur und Wasserstoff-Eintragsmenge auf den Ertrag an Umlauflösungsmittel dargestellt. Probemengen von Kentuckykohle wurden der Verflüssigung bei einem Wasserstoffdruck von 140 kg/cm² (2000 psig) sowie bei Tem-

peraturen von 450°C und 475°C während einer Verweilzeit von 8 min ausgesetzt, wobei die Wasserstoff-Eintragsmenge in der Zeiteinheit 1,0 und 2,0 Masse-% (basierend auf der Gesamtmasse des Eintragschlammes) betrug. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV festgehalten.

Tabelle IV

H ₂ -Einspeisungsrate (Masse-%)	Umlauflösungsmittel Ausbeute, Masse-% wasserfreie Kohle	
	450°C	475°C
1,0	(2,0)	1,5
2,0	3,0	6,0

Wie aus Tabelle IV hervorgeht, übt nicht nur die Temperatur, sondern auch die Wasserstoff-Einspeisungsrate eine wesentliche Wirkung auf den Lösungsmittelertrag aus. Die Ausbeute an Umlauflösungsmittel stieg mit zunehmender Temperatur; es kam aber auch bei steigender Wasserstoff-Einspeisungsrate zu einer beträchtlichen Erhöhung der Ausbeute an Umlauflösungsmittel. So wurde bei 450°C und einer Wasserstoff-Einspeisungsrate von 1,0 Masse-% (basierend auf der Gesamtmasse des Schlammes) eine Lösungsmittel-Fehlmenge von 2,0 Masse-% beobachtet. Nach Verdoppelung der Wasserstoff-Einspeisungsrate auf 2,0 Masse-% erhöhte sich dagegen die Ausbeute an Umlauflösungsmittel auf einen positiven Wert von 3,0 Masse-%. Ähnlicherweise erhöhte sich bei 475°C durch Steigerung der Wasserstoff-Einspeisungsrate die Ausbeute an Umlauflösungsmittel von 1,5 Masse-% auf 6,0 Masse-%, womit ein erneuter Hinweis auf den beträchtlichen Einfluß des Wasserstoffdurchsatzes auf die Ausbeute an Umlauflösungsmittel gegeben ist. Da sich der Ertrag an Umlauflösungsmittel durch Steigerung der Wasserstoff-Zirkulationsgeschwindigkeit erhöht, veranschaulicht dieses Beispiel, wie wichtig

es ist, bei der Fließsteuerung des Verfahrens nach vorliegender Erfindung genügend Wasserstoff kontinuierlich einzuspeisen.

Beispiel 5

In den nachstehenden Tests wird die Wirkung des Lösungsmittelumlaufes auf das Kurzzeitverfahren gemäß vorliegender Erfindung demonstriert. In diesen Tests wurden bestimmte Proben von bituminöser Kentuckykohle mit DurchlaufLösungsmittel vermischt, welches aus einem herkömmlichen Lösungsmittelraffinierten Kohleverflüssigungsverfahren mit vergleichsweise längeren Verweilzeiten stammte, während andere Proben der gleichen Kohle mit UmlaufLösungsmittel vermischt wurden. Alle Proben wurden bei einer Temperatur von 475 °C unter einem Wasserstoffdruck von 2000 psig (140 kg/cm²) und einer Wasserstoff-Einspeisungsrate von 1,0 Masse-% (basierend auf der Masse des Einsatzschlammes), welche einer Wasserstoffrate von 368 Nm³ (13 000 scf) pro Tonne Kohle entspricht, zur Reaktion gebracht. Die Verweilzeiten betrugen 6 bzw. 8 min. Die Ergebnisse sind in Tabelle V dargelegt.

229452 8

~~-32-~~ -38-Tabelle V

	<u>Ertrag, Masse-% Trockenkohle</u>			
	<u>Reaktor-Verweilzeiten</u>			
	<u>6 min</u>		<u>8 min</u>	
	Durchlauf- lösungsm.	Umlauf- lösungsm.	Durchlauf- lösungsm.	Umlauf- lösungsm.
C ₁ ...C ₄	3,3	3,2	--	3,8
Umlauflösungsmittel (Verlust)	(7,1)	(0,7)	(2,2)	0,5
Gesamtdestillat	8,1	12,6	13,7	14,5
Feste entaschte Kohle	66,6	63,2	63,2	61,1
Unlösliche organische Substanz	6,2	6,2	6,3	6,3
% Schwefel in der festen entaschten Kohle	1,04	1,08	1,01	0,94
H-Gehalt des Lösungsmit- tels, Masse-%	7,85	7,49	7,54	7,56

Wie aus Tabelle V hervorgeht, zeigt ein direkter Vergleich zwischen dem Lösungsmittelkreislauf und dem Lösungsmitteldurchlauf, daß der Lösungsmittelkreislauf einen Lösungsmittelmangel entweder in einen verringerten Lösungsmittelmangel oder in eine positive Lösungsmittelausbeute umwandelt. Bei 6 min Verweilzeit betrug der Verlust an Kreislauflösungsmittel 7,1 Masse-% (auf einer wasserfreien Kohlebasis) im Durchlaufverfahren, während sich der Verlust im Lösungsmittel-Kreislaufverfahren auf 0,7 Masse-% verringerte. Verlängerung der Verweilzeit von 6 auf 8 min verminderte die Lösungsmittelverluste. Im Durchlauf mit 8 min Verweilzeit trat ein Lösungsmittelverlust von 2,2 Masse-% auf, während beim Lösungsmittelkreislauf ein geringer Überschuß (0,5 Masse-%) an Kreislauflösungsmittel festgestellt wurde. Derartige Resultate sind in hohem Maße überraschend, da sie zeigen, daß lediglich die Tatsache des Kreislaufes von Lösungsmittel im Kurzzeitverfahren das Lösungsmittel veranlaßt, seine eigene Produktion zu steigern. Diese Ergebnisse überraschen noch mehr

im Hinblick auf die $C_1 \dots C_4$ -Ertragsangaben in Tabelle V, aus denen hervorgeht, daß die Erhöhung des Destillatertrages ohne Steigerung der $C_1 \dots C_4$ -Ausbeute erfolgte, was wiederum darauf hinweist, daß eine wünschenswerte Destillat-Selektivität ohne eine hohe Gasausbeute aufrechterhalten wird. Ein hoher Gasertrag ist unerwünscht, da er lediglich als Folge hohen Wasserstoffverbrauchs auftritt.

Beispiel 6

Um die Wirkung eines Lösungsmittelkreislaufes bei sehr viel höherer Temperatur zu veranschaulichen, wurde das in Beispiel 5 beschriebene Verfahren unter Verwendung von Kentucky-Kohle bei gleichem Wasserstoffdruck und gleicher Einspeisungsrate wiederholt, wobei allerdings eine Reaktortemperatur von 490°C gewählt wurde.

Tabelle VI

	<u>Ertrag, Masse-% Trockenkohle</u>			
	<u>Reaktor-Verweilzeiten</u>			
	<u>4 min</u>		<u>6 min</u>	
	<u>Durchlauf-</u> <u>lösungsm.</u>	<u>Lösungsm.</u> <u>-umlauf</u>	<u>Durchlauf-</u> <u>lösungsm.</u>	<u>Lösungsm.</u> <u>umlauf</u>
$C_1 \dots C_4$	4,1	3,8	5,1	4,5
Umlauflösungsmittel (Verlust)	(11,9)	(6,1)	(12,2)	(4,2)
Gesamtdestillat	8,0	8,2	4,1	12,2
Feste entaschte Kohle	66,2	65,3	67,4	60,7
Unlösliche organische Substanz	6,8	7,2	7,5	7,3
% Schwefel in der festen entaschten Kohle	0,89	1,09	0,92	1,01
H-Gehalt des Lösungs- mittels, Masse-%	7,15	7,06	7,56	7,18

Laut Tabelle VI wurden Verweilzeiten von 4 und 6 min eingehalten. Wenn auch in jedem Lauf Verluste an Kreislauflösungsmittel festgestellt wurden, so lagen doch die Verluste in den Läufen mit Kreislauflösungsmittel signifikant niedriger als in den Läufen mit Durchlauflösungsmittel. In den 4-min-Läufen verringerte sich bei Lösungsmittelkreislauf der Lösungsmittelverlust gegenüber Lösungsmitteldurchlauf von 11,9 auf 6,1 Masse-%, in den 6-min-Läufen verringerte er sich von 12,2 auf 4,2 Masse-%. Diese Befunde überraschen insbesondere im Hinblick auf die $C_1 \dots C_4$ -Ertragsangaben in Tabelle VI, aus denen hervorgeht, daß bei gleichzeitiger Steigerung der Destillatausbeute der Gasertrag reduziert wird.

Die Reaktionstemperatur in den Tests der Tabellen V und VI liegt über der Temperatur jenes Verfahrens, in welchem das Durchlauflösungsmittel produziert worden war. Erwartungsgemäß lassen die Tabellen V und VI erkennen, daß das Umlauflösungsmittel einen generell geringeren Wasserstoffgehalt als das Durchlauflösungsmittel besitzt. Es ist insbesondere überraschend, daß das Umlauflösungsmittel mit seinem niedrigeren Wasserstoffgehalt in allen Tests einen verbesserten Gesamt-Destillatertrag und einen verminderten Lösungsmittel-Fehlbetrag erbrachte, zumal es bislang in der Kunst der Kohleverflüssigung als Erfahrungswert galt, daß ein von wasserstoffreicher Kohle abgeleitetes Lösungsmittel die Destillatausbeuten auf Grund seines höheren Gehaltes an transferablem Wasserstoff verbessert.

Beispiel 7

Dieses Beispiel demonstriert den Vorteil des Schlammumlaufes im Kurzzeitverfahren gemäß vorliegender Erfindung. Eine Kombination von ungefilterter Kohlelösung und Umlauflösungsmitteldestillat wurde mit Proben von Kentucky-9/14-Kohle bzw. Indiana-V-Kohle vermischt. Der Ausdruck "ungefilterte Kohlelösung",

229452 8 - ~~36~~ - 41 -

Berlin, den 2.11.81

58 880 12

wie er in den Beispielen verwendet wird, bezieht sich auf Kreislaufschlamm (einen Strom aus mineralischem Rückstand, normalerweise fester entaschter Kohle und LSf). Die Proben wurden mit gleichen Massen von Umlauflösungsmittel und ungefilterter Kohlelösung zubereitet und bei einer Temperatur von 463°C unter einem Wasserstoffdruck von 2000 psig (140 kg/cm^2) über eine Nominalverweilzeit von 8,0 min zur Reaktion gebracht. Die Wasserstoffeinspeisung betrug 2,0 Masse-% auf der Basis der Schlamm-Masse, entsprechend 708 Nm^3 (25 000 scf) pro Tonne Kohle. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII niedergelegt.

Tabelle VII

Test Nr.	<u>Kentucky 9/14</u>			<u>Indiana V</u>	
	1	2	3	4	5
Schlammzusammensetzung					
Einsetzkohle, Masse-%	30,0	30,0	40,0	30,0	30,0
Umlauflösungsmittel, Masse-%	70,0	35,0	30,0	70,0	35,0
Ungefilterte Kohlelösung, Masse-%	--	35,0	30,0	--	35,0
Erträge, Masse-% Trockenkohlebasis					
C ₁ ...C ₄	2,9	3,9	3,5	2,8	3,6
Umlauflösungsmittel	2,9	2,5	8,7	1,3	7,8
Gesamtdestillat	13,0	14,9	19,2	15,4	17,5
Feste entaschte Kohle	62,4	58,6	53,8	63,3	59,5
Unlösliche organische Substanz	5,5	5,7	7,0	4,9	4,8
S-Gehalt in fester entaschter Kohle, Masse-%	1,25	1,10	1,16	0,73	0,63

279457 0

Wie aus den Tests mit Umlaufschlamm in Tabelle VII ersichtlich wird, verwenden Test 2 und 5 eine Einsatzkohlekonzentration von 30 Masse-%, während in Test 3 die Einsatzkohlekonzentration auf 40 Masse-% erhöht wurde. Test 1 und 4 wurden ohne Schlammkreislauf durchgeführt.

Test 3 wurde unter den gleichen Bedingungen wie Test 2 mit der Ausnahme durchgeführt, daß die Rohkohlekonzentration im Eintragschlamm auf 40 Masse-% gesteigert worden war. Trotz der Tatsache, daß die Kapazität des Systems dadurch gesteigert wurde, erreichte die Umlauflösungsmittelmenge 8,7 Masse-% (bezogen auf die Masse der Einsatzkohle); dies ist beträchtlich mehr als die 2,5 Masse-% Lösungsmittel, die bei 30 %iger Kohlekonzentration erreicht wurden.

Die Tests 4 und 5 mit Indiana-V-Kohle zeigen einen Anstieg von 1,3 Masse-% Umlauflösungsmittel-Überschuß auf 7,8 Masse-% Überschuß und weisen damit auf eine wesentliche Verbesserung des Umlauflösungsmittelangebotes durch den Schlammumlauf hin.

Darüber hinaus resultierte der Einsatz von Umlaufschlamm sowohl bei Kentucky- als auch bei Indiana-Kohle in einer verbesserten Entschwefelung.

Es sei angemerkt, daß in keinem der Tests die Menge an Umlaufschlamm nicht wenigstens einen Ertrag an fester entaschter Kohle von 50 Masse-% induzierte.

Beispiel 8

Um die Wirkung steigender Temperatur in einem System mit Schlammumlauf zu veranschaulichen, wurden acht Tests mit Kentucky-9/14-Kohle unter einem Wasserstoffdruck von 2000 psig (140 kg/cm^2), bei Temperaturen von 465°C und 485°C sowie bei Verweilzeiten von 5 bzw. 10 min durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VIII dargestellt.

Tabelle VIII

Test Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Nominale Schlammverweilzeit, min	5,1	5,1	5,1	5,1	10,0	10,1	10,2	10,1
Schlammzusammensetzung								
Kohle, Masse-%	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Umlauflösungsmittel, Masse-%	25,0	35,0	35,0	25,0	35,0	35,0	25,0	25,0
Ungefilterte Kohlelösung, Masse-%	45,0	35,0	35,0	45,0	35,0	35,0	45,0	45,0
Wasserstoff-Einspeisungsrate								
Masse-% bezogen auf Schlamm	2,06	2,08	2,06	2,06	2,02	2,04	2,05	2,04
MSCP/Tonne Kohle	26,1	26,3	26,0	26,2	25,5	25,8	25,9	25,7
Lösebehälter-Normaltemperatur, °C	465	465	485	485	465	485	465	485
Erträge, Masse-% bezogen auf wasserfreie Kohle								
C ₁ ...C ₄	3,3	2,9	5,5	5,6	4,8	8,4	4,8	8,3
Überschuß Umlauflösungsmittel (oder Verlust), > 249°C	4,9	1,9	(0,6)	1,4	2,2	(2,2)	7,3	(0,4)
Gesamtdestillat	15,1	11,4	11,3	13,0	13,7	12,8	17,6	12,1
Feste entaschte Kohle	60,3	64,0	59,4	56,6	59,3	55,3	55,2	54,9
Unlösliche organische Substanz	6,3	6,3	7,4	8,7	5,7	7,0	5,9	9,6
S-Gehalt i.d. festen entaschten Kohle, Masse-%	0,94	0,88	0,91	0,80	1,12	0,98	1,05	0,94

229457 0 1-111-

Die Ergebnisse aus Tabelle VIII verdeutlichen, daß bei Steigerung der Menge an ungefilterter Kohlelösung ein größerer Betrag an Umlauflösungsmittel gewonnen wird. Im Vergleich der bei 465°C durchgeführten Tests 1 und 2 wird erkennbar, daß mit einer größeren Menge an Umlaufschlamm in Test 1 (45 Masse-%) eine Umlauflösungsmittelausbeute von 4,9 Masse-% gewonnen wurde, während in Test 2 mit nur 35 Masse-% Umlaufschlamm lediglich 1,9 % Überschuß an Lösungsmittel erlangt werden konnten. Ein Vergleich der bei 485°C durchgeführten Tests 3 und 4 ergibt, daß bei Einsatz einer größeren Menge Umlaufschlamm (Test 4, 45 Masse-%) mit 1,4 Masse-% eine höhere Ausbeute an Umlauflösungsmittel gegenüber Test 3 (35 Masse-% Umlaufschlamm) mit einem leichten Lösungsmitteldefizit von -0,6 Masse-% erzielt wurde.

Wenn auch die Erfindung weitgehend detailliert mit spwziellem Bezug auf bestimmte bevorzugte Verkörperungen beschrieben worden ist, so können doch Variationen und Modifikationen im Rahmen des oben dargelegten Geistes und Spielraumes der vorliegenden Erfindung wie auch gemäß den angefügten Patentansprüchen entwickelt werden.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung einer normalerweise festen gelösten Kohle und eines Flüssigdestillat-Folgeproduktes aus Einsatz-Rohkohle, gekennzeichnet dadurch, daß ein Eintragschlamm aus der genannten Rohkohle und einem Umlauf-Lösungsmittelöl gemeinsam mit Wasserstoff kontinuierlich eine Vorwärm-Reaktionszone passiert, der Wasserstoffdruck in der genannten Vorwärm-Reaktionszone mindestens 105 kg/cm^2 (1500 psig) beträgt, der genannte Schlamm in der genannten Vorwärm-Reaktionszone bei einer Temperatur im Bereich zwischen etwa 455°C und etwa 500°C zwecks Auflösung der genannten Kohle und Bildung normalerweise flüssiger Kohle und normalerweise fester gelöster Kohle reagiert, eine Gesamt-Schlammverweilzeit innerhalb des genannten Temperaturbereiches über einen festgelegten Wert im Bereich von über Null bis etwa 0,2 h aufrechterhalten wird, ein kontinuierliches Zurückführen des abfließenden Reaktionsmediums erfolgt, eine kontinuierliche und direkte Berührung des genannten abfließenden Reaktionsmediums mit einer Ablöschflüssigkeit zur sofortigen und nachhaltigen Minderung der Temperatur des genannten abfließenden Reaktionsmediums auf reichlich unter 425°C zwecks nachhaltiger Hemmung der Polymerisation gegeben ist, die genannte Reaktion unter solchen Temperatur-, Wasserstoffdruck- und Verweilzeitbedingungen durchgeführt wird, daß das im Bereich C_5 bis 454°C siedende Flüssigdestillat-Folgeprodukt der genannten Reaktion mindestens jener Menge entspricht, die mit der genannten Reaktion bei Durchführung des genannten Verfahrens unter ansonsten gleichen Bedingungen, jedoch bei einer Gesamt-Schlammverweilzeit von 0,3 h vor dem Ablöschen gewonnen werden kann,

das genannte abfließende Reaktionsmedium nach dem Ablöschen und vor dem genannten Trennschritt ohne Hydrierung dieses genannten abfließenden Reaktionsmediums in Fraktionen separiert wird,

eine Fraktion ein primäres LSf und eine zweite Fraktion normalerweise feste gelöste Kohle umfaßt,

der Ertrag des genannten festen aufgelösten Kohle-Folgeproduktes mindestens 30 Masse-% der genannten Einsatzkohle - bezogen auf wasserfreie Substanz - umfaßt,

das genannte primäre LSf als Umlauflösungsmittel zur Bildung des genannten Einsatzschlammes ohne irgendeine Hydrierung desselben nach dem genannten Ablöschschrift dem Kreislauf wieder zugeführt wird,

die Menge des genannten LSf ausreicht, um mindestens 80 Masse-% jener Lösungsmittelmenge zu liefern, die zur Aufrechterhaltung des Gesamt-Lösungsmittelgleichgewichtes des genannten Verfahrens erforderlich ist.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte Vorwärm-Reaktionszone eine erste und eine zweite Zone umfaßt, wobei die genannte erste Zone geheizt und die genannte zweite Zone ungeheizt ist.
3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte erste Zone eine Röhrenzone ist.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte Vorwärm-Reaktionszone eine Röhrenzone ist.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das genannte abfließende Reaktionsmedium durch eine Abscheiderzone zur Abscheidung der Gase vom genannten abfließenden Reaktionsmedium geleitet wird.

6. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß das genannte abfließende Reaktionsmedium vor dem Eintreten in die genannte Abscheiderzone mit der genannten Ablöschflüssigkeit in Berührung gebracht wird.
7. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß das genannte abfließende Reaktionsmedium mit der genannten Ablöschflüssigkeit bei Eintritt in die genannte Abscheiderzone in Berührung gebracht wird.
8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei der genannten Ablöschflüssigkeit um ein kaltes Flüssigdestillat handelt.
9. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei der genannten Ablöschflüssigkeit um ein kaltes Flüssigdestillat handelt.
10. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das genannte Flüssigdestillat-Folgeprodukt in einer Menge erzeugt wird, die mindestens jener Menge gleichkommt, die bei Durchführung des genannten Verfahrens unter ansonsten gleichen Bedingungen, aber bei einer Gesamt-Schlammverweilzeit von 0,4 h gewonnen werden kann.
11. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das genannte Flüssigdestillat-Folgeprodukt in einer Menge erzeugt wird, die mindestens jener Menge gleichkommt, die bei Durchführung des genannten Verfahrens unter ansonsten gleichen Bedingungen, aber bei einer Gesamt-Schlammverweilzeit von 0,5 h gewonnen werden kann.
12. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Menge des genannten LSf ausreicht, um mindestens 90 Masse-% jener Menge zu liefern, die zur Erhaltung des genannten Verfahrens im Gesamt-Lösungsmittelgleichgewicht erforderlich ist.

13. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Menge des genannten LSF ausreicht, um mindestens 100 % jener Menge zu liefern, die zur Erhaltung des genannten Verfahrens im Gesamt-Lösungsmittelgleichgewichtes erforderlich ist.
14. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Ausbeute an fester gelöster Kohle mindestens 40 Masse-% der genannten Einsatzkohle - bezogen auf wasserfreie Substanz - umfaßt.
15. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte, normalerweise feste gelöste Kohle umfassende Fraktion einem Filtrationsschritt unterzogen wird.
16. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das genannte feste gelöste Kohle-Folgeprodukt einem Lösungsmittel-Extraktionsschritt zugeführt wird.
17. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sich die genannte Temperatur im Bereich von 460 °C bis 490 °C befindet, der genannte Wasserstoffdruck zwischen 140 und 175 kg/cm² (2000 und 2500 psig) beträgt und die genannte Verweilzeit im Bereich von 0,02 bis 0,15 h liegt.
18. Verfahren nach Punkt 17, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte ausgewählte Temperatur bei 475 °C liegt, der genannte Wasserstoffdruck etwa 140 kg/cm² (2000 psig) beträgt und die genannte Verweilzeit zwischen etwa 0,06 und etwa 0,135 h ausmacht.

229452 8 - ~~45~~-50-

Berlin, den 2.11.81

58 880 12

19. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte Sekundärfraktion normalerweise feste aufgelöste Kohle, mineralischen Rückstand und LSf umfaßt und mindestens ein Teil der genannten Sekundärfraktion dem Kreislauf wieder zugeführt wird.
20. Verfahren nach Punkt 19, gekennzeichnet dadurch, daß der genannte Teil der vorerwähnten sekundären Fraktion zwischen etwa 20 und etwa 70 Masse-% - bezogen auf die Masse des genannten Einsatzschlammes - ausmacht.
21. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Ausbeute an unlöslicher organischer Substanz weniger als 8 Masse-% ausmacht.
22. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Ausbeute an unlöslicher organischer Substanz weniger als 7,5 Masse-% ausmacht.
23. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Wasserstoffverbrauch des genannten Verfahrens zwischen etwa 0,5 und etwa 2,5 Masse-% der genannten Einsatzkohle - bezogen auf wasserfreie Substanz - liegt.
24. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Wasserstoff-Einspeisungsrate zur genannten Vorwärm-Reaktionszone zwischen etwa 0,5 und etwa 6,0 Masse-% - bezogen auf die Masse des Einsatzschlammes - liegt.
25. Verfahren nach Punkt 24, gekennzeichnet dadurch, daß die Wasserstoff-Einspeisungsrate zwischen etwa 1,5 und etwa 4,0 Masse-% - bezogen auf die Masse des Einsatzschlammes - liegt.

26. Verfahren zur Erzeugung eines normalerweise festen gelösten Kohle-Folgeproduktes und eines Flüssigdestillat-Folgeproduktes aus Einsatz-Rohkohle gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß
- ein aus der vorerwähnten Rohkohle und einem Umlauf-Lösungsmittelöl bestehender Einsatzschlamm gemeinsam mit Wasserstoff kontinuierlich durch eine Vorwärm-Reaktionszone geführt wird,
 - die genannte Vorwärm-Reaktionszone eine erste geheizte Zone und eine zweite darauffolgende ungeheizte Zone beinhaltet,
 - der Wasserstoffdruck in der genannten Vorwärm-Reaktionszone mindestens 105 kg/cm^2 (1500 psig) beträgt,
 - der genannte Schlamm in der genannten Vorwärm-Reaktionszone bei einer Temperatur im Bereich von zwischen etwa 455°C und etwa 500°C reagiert, um die genannte Kohle mit dem Ziel der Bildung von normalerweise flüssiger Kohle und normalerweise fester gelöster Kohle aufzulösen,
 - eine Gesamt-Schlammverweilzeit innerhalb des vorerwähnten Temperaturbereiches bei einem festgelegten Wert im Bereich von über 0 bis etwa 0,2 h aufrechterhalten wird,
 - eine kontinuierliche Rückführung des abfließenden Reaktionsmediums erfolgt,
 - eine kontinuierliche und direkte Berührung des genannten abfließenden Reaktionsmediums mit einer Ablöschflüssigkeit zur sofortigen und nachhaltigen Minderung der Temperatur des genannten abfließenden Reaktionsmediums auf reichlich unter 425°C zwecks nachhaltiger Hemmung der Polymerisation gegeben ist,

die genannte Reaktion unter solchen Temperatur-, Wasserstoffdruck- und Verweilzeitbedingungen durchgeführt wird, daß das im Bereich C₅ bis 454 °C siedende Flüssigdestillat-Folgeprodukt der genannten Reaktion mindestens jener Menge entspricht, die mit der genannten Reaktion bei Durchführung des genannten Verfahrens unter ansonsten gleichen Bedingungen, jedoch bei einer Gesamt-Schlammverweilzeit von 0,3 h vor dem Ablöschen gewonnen werden kann,

das genannte abgelöschte abfließende Reaktionsmedium einem Trennschritt ohne Hydrierungsreaktion desselben zugeleitet wird,

das genannte abfließende Reaktionsmedium unmittelbar nach dem Ablöschen und vor dem genannten Trennschritt ohne Hydrierungsreaktion in Fraktionen zerlegt wird, wobei eine Fraktion aus LSf und eine zweite Fraktion aus normalerweise fester gelöster Kohle besteht,

die Ausbeute an dem genannten festen gelösten Kohle-Folgeprodukt mindestens 30 Masse-% der genannten Einsatzkohle - auf wasserfreie Substanz bezogen - enthält, nach dem genannten Ablöschen ein Zurückführen des genannten LSf als Umlauflösungsmittel zur Vermischung mit der genannten Einsatzkohle ohne jedwede Hydrierungsreaktion derselben erfolgt,

die Menge des genannten LSf ausreicht, um mindestens 80 Masse-% jener Menge zu liefern, die zur Erhaltung des genannten Verfahrens im Gesamt-Lösungsmittelgleichgewicht erforderlich ist.

Hierzu 6 Seiten Zeichnungen

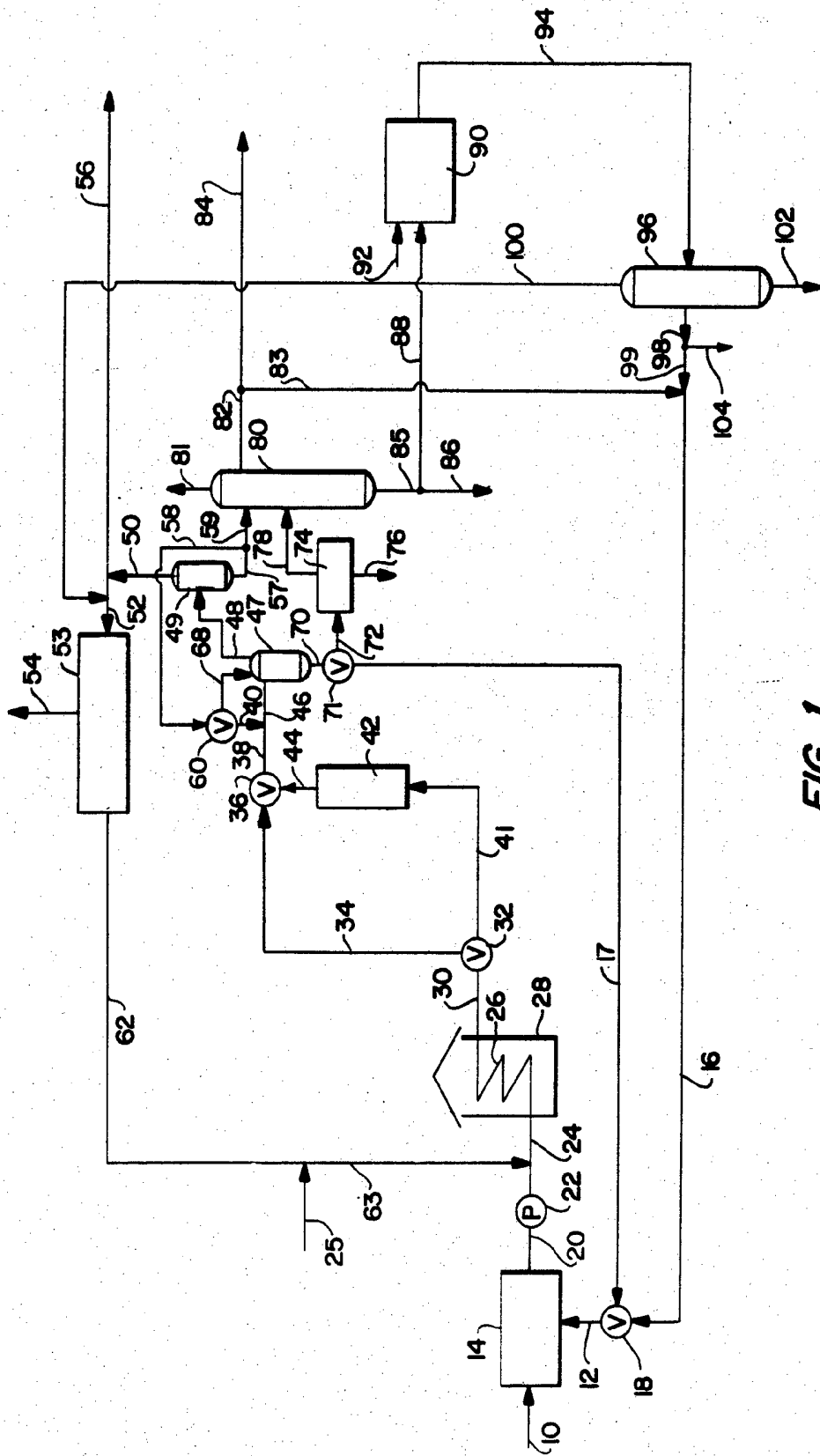


FIG. 1

229452 8

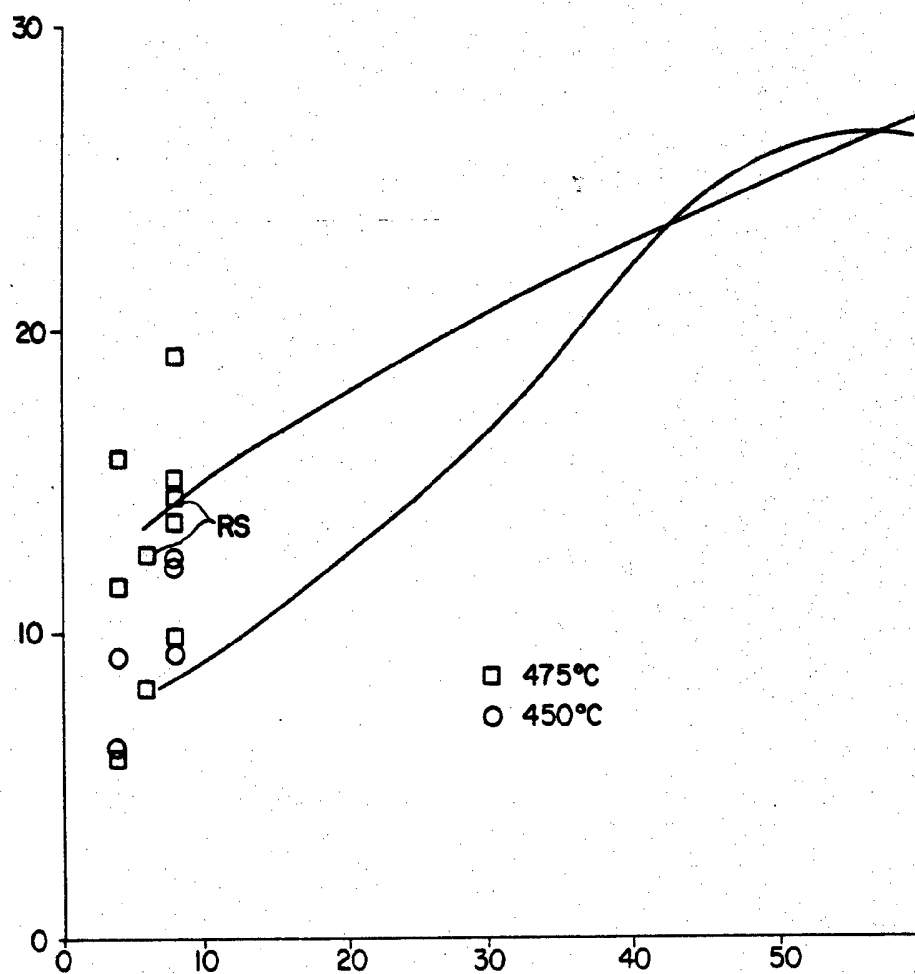


FIG. 2

229452 8

FIG. 3

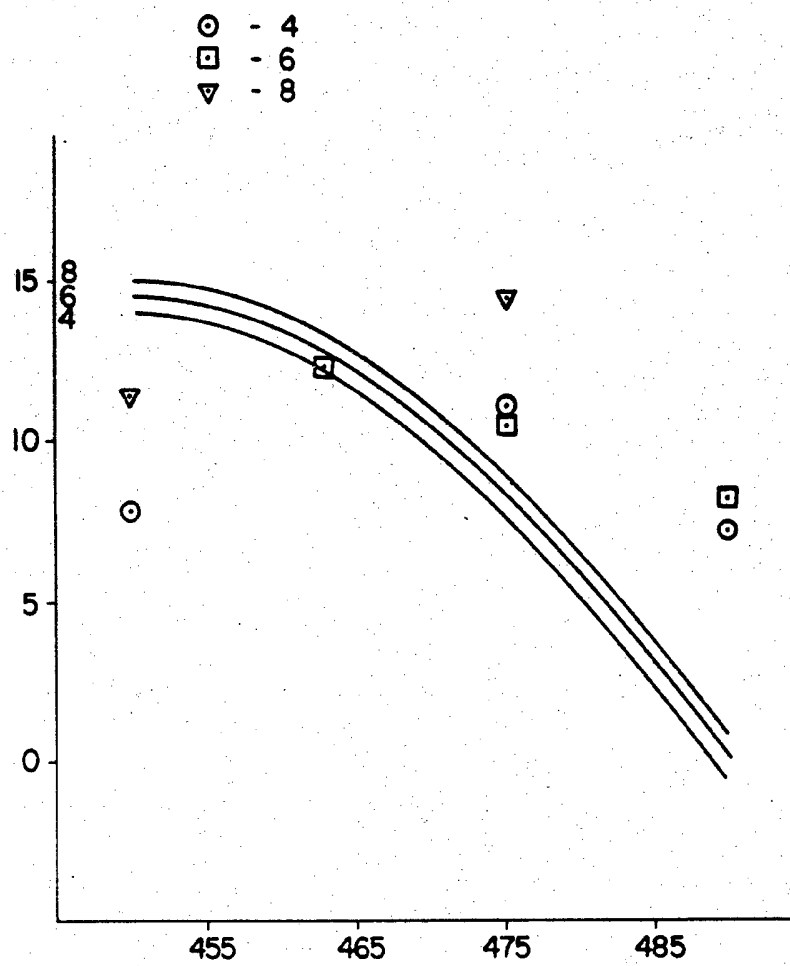


FIG. 4

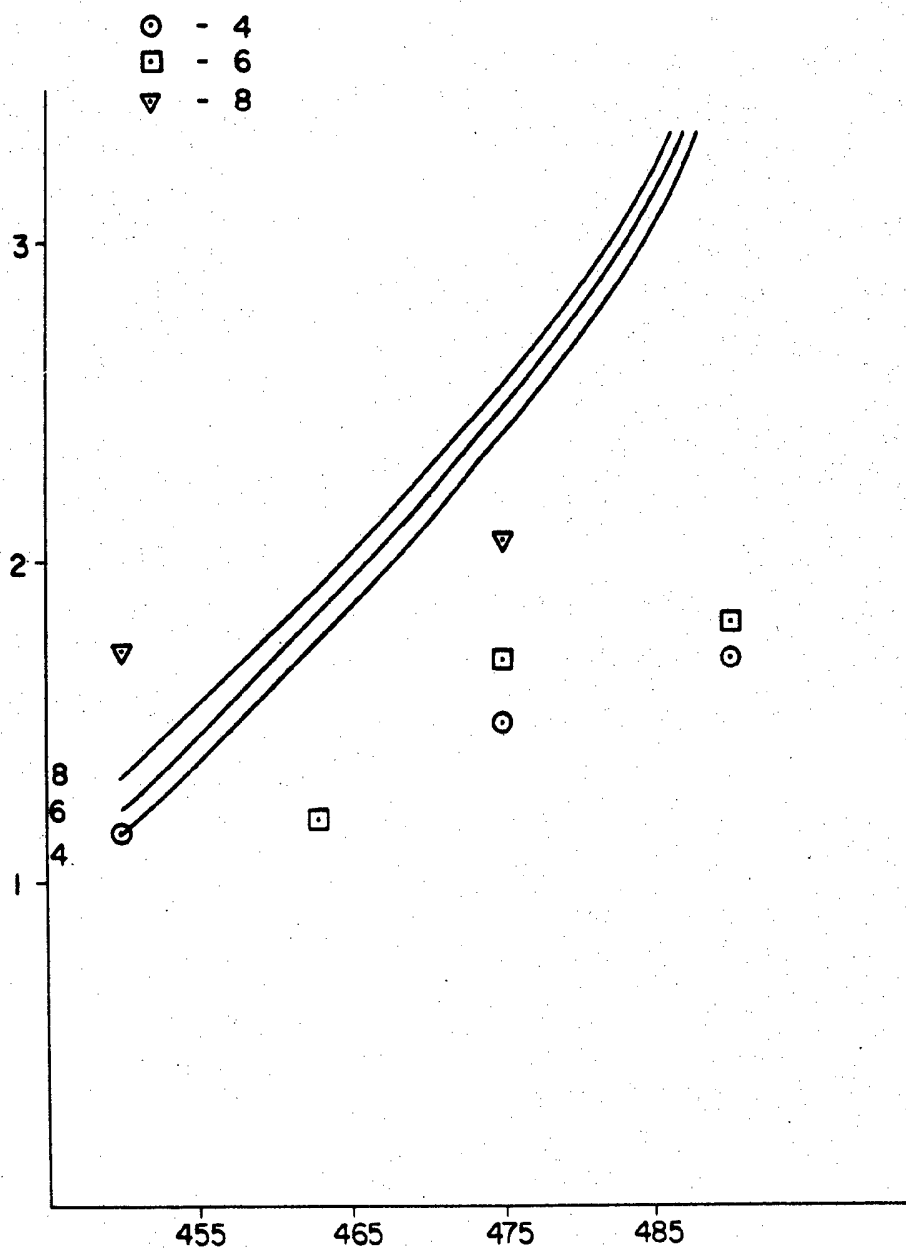


FIG. 5

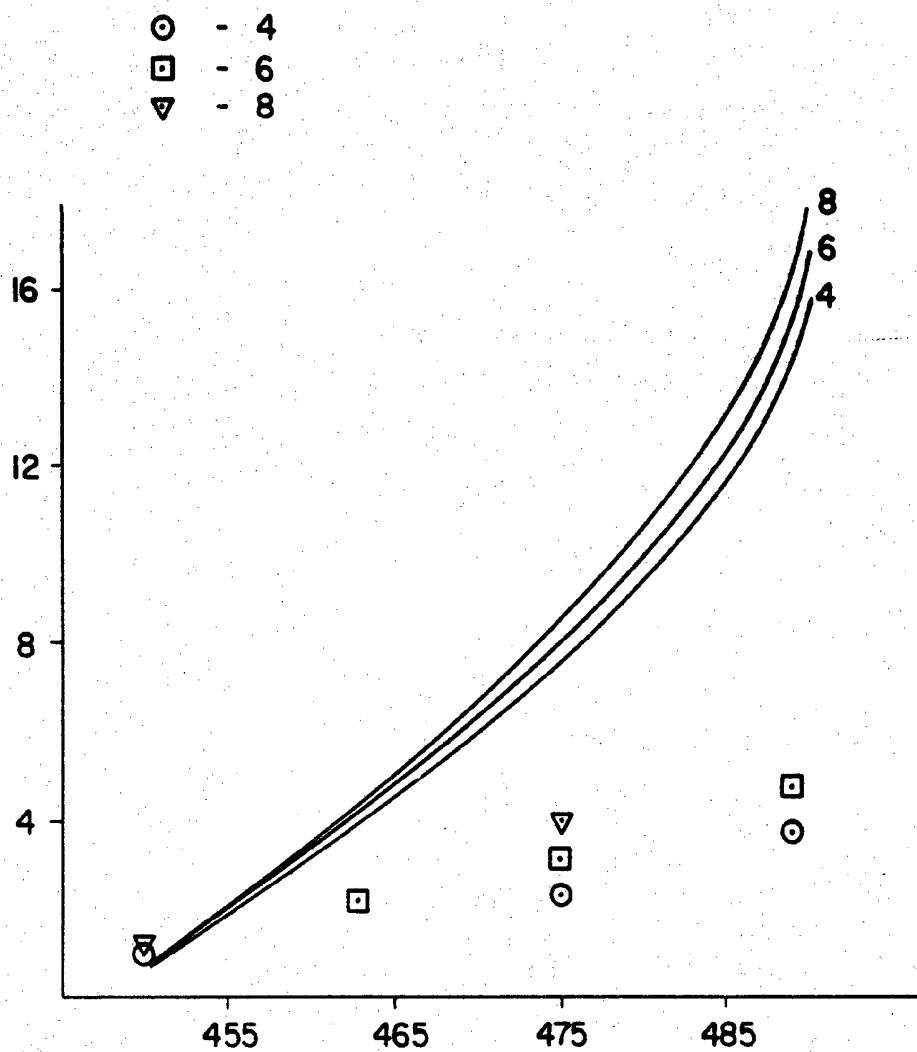


FIG. 6

