

PATENTSCHRIFT 139 724

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11)	139 724	(44)	16.01.80	3(51)	C 10 G 21/18
(21)	AP C 10 G / 208 583	(22)	20.10.78		
(31)	844 455	(32)	21.10.77	(33)	US

(71) siehe (73)

(72) Paraskos, John A.; Smith, Edward W., US

(73) Gulf Research & Development Company, Pittsburgh, US

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 102 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Abtrennung von Teer und Feststoffen von Kohleverflüssigungsprodukten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Teer und Feststoffen von Kohleverflüssigungsprodukten, die aus Kohlerohstoffen, wie Braunkohle, Torf, Bitumen, Anthrazit usw., gewonnen wurden. Ziel ist die Bereitstellung eines effektiven und wirtschaftlichen Verfahrens, das eine Reinigung von Kohleverflüssigungsprodukten mit geringem Energieaufwand gestattet. Erfindungsgemäß wird ein Kohlenschlammverflüssigungsprodukt gemischt mit einem halogenierten aliphatischen Lösungsmittel der Formel I, worin n eine ganze Zahl zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 1 und 10 ist, und worin A, B, D, E entweder gleiche oder verschiedene Glieder der Gruppe sind, die aus Wasserstoff, Chlor, Brom oder Fluor und deren Gemischen besteht. Dabei werden zwei Phasen gebildet, von denen die eine den Teer und/oder die Feststoffe und die andere das Lösungsmittel und den Rest des Kohleverflüssigungsproduktes enthält. Die beiden Phasen werden durch Flotation, Abschöpfen, Filtrieren, Zentrifugieren voneinander getrennt. Das halogenierte aliphatische Lösungsmittel wird ohne großen Energieaufwand, vorzugsweise durch Abwärme von den beiden getrennten Phasen, durch Destillation abgetrennt und zurückgeführt. - Fig.1 und

Formel I -

37 Seiten



Verfahren zur Abtrennung von Teer von Kohleverflüssigungsprodukten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Teer und Feststoffen von Kohleverflüssigungsprodukten.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird angewandt zur Reinigung von Kohleverflüssigungsprodukten, die aus Kohlerohstoffen, wie Braunkohle, Moorkohle bzw. Torf, Bitumen, Anthrazit gewonnen werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die wachsende Differenz zwischen Energieverbrauch und Brennstoffherzeugung und die umfangreiche Sorge um die Erhaltung der Umwelt haben die Notwendigkeit geschaffen, die von Erdöl abgeleiteten Brennstoffe durch die Umwandlung von festen, kohlenstoffhaltigen Brennstoffen, wie Kohle und andere fossile Brennstoffe, in sauber brennende flüssige Brennstoffe zu ergänzen. Es ist bekannt, daß die Verarbeitung mit geringer Beanspruchung ausreicht, um Kohle in einen flüssigen Kraftstoff mit geringem Schwefelgehalt

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 2 -

umzuwandeln. Diese Brennstoffe unterscheiden sich jedoch von den herkömmlichen Treibölen auf Erdölbasis, welche den gleichen Viskositätsbereich haben. Die von Kohle abgeleiteten flüssigen Brennstoffe enthalten Teer und feste Teilchen in Form von Asche, nicht reagierter und ungelöster Kohle und ähnlichem, die sich nur schwer und unter hohen Kosten aus den hergestellten synthetischen flüssigen Brennstoffen entfernen lassen.

Die Entfernung oder Abtrennung von schwebenden Teer- und festen Teilchen aus einem Kohleverflüssigungsstrom ist ein Problem, das häufig in der sich entwickelnden Industrie zur Umwandlung von Kohle in Flüssigkeiten auftritt. Bei der Herstellung von synthetischen flüssigen Kohleprodukten wird die Kohle normalerweise zerkleinert, mit einem Lösungsmittel gemischt, um einen "Kohlenschlamm" zu bilden, und durch Hydrierung verbessert. Dabei werden erhalten: Kohleverflüssigungsprodukte sowie "mitgeführte" feste Teilchen, Teer und ähnliches. Zu den typischen Lösungen für dieses Problem gehören die Destillation, Verdampfung, Filterung, das Absetzen und Zentrifugieren, um die Feststoffe zu entfernen. Das am häufigsten angewandte Verfahren für die Abtrennung ist die Destillation oder die Filterung. Es ist möglich, jede flüchtige Flüssigkeit aus weniger flüchtigen Flüssigkeiten und nichtflüchtigen Feststoffen zu destillieren oder zu verdampfen; die Kosten für Wärme und Energie bei diesem Verfahren können jedoch vom praktischen Standpunkt her kommerziell untragbar sein. Außerdem haben die in der siedenden Fraktion enthaltenen Feststoffe eine ziemlich große wirksame Oberfläche, und es wird angenommen, daß sie eine starke Adsorptionsfähigkeit für Flüssigkeiten haben. Daher ist die vollständige Entfernung

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 3 -

der Flüssigkeit aus den Feststoffen, Asche wie auch nicht umgewandelter Kohle, schwierig. Außerdem muß eine gewisse Flüssigkeitsmenge in der festen Phase bleiben, um die Fließfähigkeit der Rückstände zu erhalten, damit die Rückstände aus der Vakuumeinheit eines typischen Feststoffabtrennverfahrens herausfließen kann.

Die Abtrennung von in Dispersion befindlichen Feststoffen aus organischen Flüssigkeiten ist in der bisherigen Technik bekannt und wird geschätzt. Beispielsweise werden bei der Umwandlung und Verbesserung von festen, kohlenstoffhaltigen Materialien (d.h. Kohle usw.) zu flüssigen Kohlenwasserstoffen gewaltige Mengen an Kohlenwasserstoffen hergestellt, die nichtreagierte Kohle, Ascheteilchen und ähnliches enthalten. Ein Verfahren zur Entfernung von dispergierten Feststoffen aus organischen Flüssigkeiten, beispielsweise Kohlenwasserstoffen, wird im US-PS Nr. 3 563 885 beschrieben, das den Titel "Removal of Dispersed Solids from a Liquid" (Entfernung von dispergierten Feststoffen aus einer Flüssigkeit) trägt und am 16. Februar 1971 Talbot gewährt wurde. Darin wird auf die Entfernung von dispergierten Feststoffen aus organischen Flüssigkeiten durch Zusatz einer geringen Menge von Polyäthylen mit einem sehr hohen Molekulargewicht unter Rühren und bei erhöhter Temperatur zu der Flüssigkeit Bezug genommen. Man läßt das Gemisch abkühlen, bis das Polyäthylen, welches die dispergierten Feststoffe enthält, koaguliert. Dann wird das koagulierte Material nach herkömmlichen Verfahren entfernt.

Ein anderes Verfahren zur Abtrennung von flüssigen Kohlenwasserstoffen und mineralischen Feststoffen wird im US-PS Nr. 3 941 679 dargelegt, das den Titel "Separation of

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 4 -

Hydrocarbonaceous Substances from Mineral Solids" (Trennung von Kohlenwasserstoffsubstanzen von mineralischen Feststoffen) trägt und am 2. März 1976 Smith und anderen gewährt wurde; es beschreibt ein Verfahren zur Trennung von flüssigen Kohlenwasserstoffen von mineralischen Feststoffen von Teersand, Ölschiefer und ähnlichen geologischen Verbindungen. Dabei wird speziell Trichlorfluormethan eingesetzt, um die Kohlenwasserstoffe aufzulösen und aus den mineralischen Feststoffen zu extrahieren.

Weiterhin sind für die Abtrennung von Teer und Feststoffen aus Kohleverflüssigungsprodukten beispielsweise noch folgende Verfahren bekannt:

Das US-PS Nr. 2 871 181 auf den Namen Kulik offenbart ein Verfahren zur Entfernung von feinverteilten festen Teilchen aus Kohlenwasserstoffflüssigkeiten. Insbesondere lehrt der Bezugsstoff die Entfernung von feinverteilten festen Teilchen aus einer Kohlenwasserstoffflüssigkeit, die Pech u. dgl. enthält, wozu eine Mischung der Kohlenwasserstoffflüssigkeit mit festen Teilchen in einem Lösungsmittel hergestellt wird, die Mischung auf eine hohe Temperatur - unter 110°C - gebracht wird, damit sich die Kohlenwasserstoffflüssigkeit im Lösungsmittel auflöst, und die Mischung anschließend unter ständigem Rühren auf eine niedrigere Temperatur - über 20°C - abgekühlt wird und die feinverteilten festen Teilchen von der Mischung abgetrennt werden. Es wird ein umfassender Bereich von Feststoffen als für die Nutzung in obigem Verfahren geeignet angegeben.

Das US-PS Nr. 3 511 774 auf den Namen Long et al. betrifft ein Verfahren zur Entmetallisierung von Petroleumrückständen. Das geschieht, indem nach herkömmlichen Entasphaltierungsverfahren in einem Petroleumprozeß vorgegangen wird mit einem zusätzlichen Abtrennverfahren, worin ein polares Lösungsmittel bei überkritischen Bedingungen eingesetzt wird. Ein Mehrstufen-Abtrennverfahren wird genutzt, wobei der Endschritt die Entmetallisierung von Petroleumrückständen unter Verwendung eines polaren Lösungsmittels, z.B. Methylchlorid, bei 21,09 bis 70,31 at (300 bis 1.000 psig) über dem kritischen Druck und bei einer Temperatur von -15 bis +10 °C (5 bis 50 °F) über dem kritischen Temperaturpunkt des polaren Lösungsmittels umfaßt. Der Bezugsstoff betrifft hauptsächlich die Entfernung von Metallen aus Petroleumrückständen.

Das US-PS Nr. 3 856 675 auf den Namen Sze offenbart ein Verfahren zur Abtrennung von unlöslichem Material von einem Kohleverflüssigungsprodukt durch Nutzung einer Promotorflüssigkeit, die eine 5 Vol.-%-Destillationstemperatur von mindestens 121,1 °C (250 °F) hat. Geeignete Flüssigkeiten werden aus der aus Petrol, Petrolfraktionen, Mitteldestillaten, Leichtgasöl, Gasölfraktionen, Schwerbenzinen, Weißöl und Weißölfraktionen aus Rohölen bestehenden Gruppe ausgewählt. Der Bezugsstoff lehrt nicht die Nutzung von halogenierten oder gemischten halogenierten aliphatischen Lösungsmitteln in einem Verfahren zur Abtrennung von Teer und festen Teilchen von Kohleverflüssigungsprodukten.

Das US-PS Nr. 4 012 314 auf den Namen Goldberger et al. offenbart ein Verfahren der Behandlung von Öl, das bei

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 6 -

Verflüssigung von Kohleprodukten abgeleitet wurde, mit dem Ziel der Abtrennung von nichtreagiertem festem Material, indem das feste Material in Wasser und/oder einem anderen wäßrigen Medium gesammelt wird. Das erfolgt durch Kontrolle der spezifischen Schwere des Ölprodukts zur Bereitstellung einer öligen Flüssigkeit, die eine wesentlich geringere spezifische Schwere als das wäßrige Medium aufweist. Die Fluidschicht wird z.B. durch Zentrifugierung beschleunigt, so daß eine Kraft erzeugt wird, durch die die Teilchen von der Fluidschicht zur wäßrigen Schicht getrieben werden. Es sei vermerkt, daß die Anmelder sich nicht auf ein wäßriges Medium oder die Kontrolle der spezifischen Schwere der Kohleverflüssigungsprodukte zur Abtrennung der festen Teilchen stützen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines sehr effektiven und wirtschaftlichen Verfahrens zur Entfernung von Teer und festen Teilchen aus synthetischen flüssigen Brennstoffen, die von festen, kohlenstoffhaltigen Materialien, wie Kohle, abgeleitet wurden, wobei im Verfahren nur eine minimale Energiemenge eingesetzt wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein geeignetes Lösungsmittel aufzufinden, mit dem es möglich ist, Teer und Feststoffteilchen aus Kohleverflüssigungsprodukten abzutrennen.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Entfernung von Teer und festen Teilchen aus einem Kohlenschlammverflüssigungs-

208 583

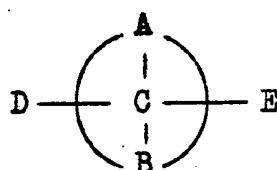
31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

-7-

produkt bereitgestellt, welches darin besteht, durch Mischen eines Kohlenschlammverflüssigungsproduktes mit einem halogenierten aliphatischen Lösungsmittel ein Gemisch herzustellen, wobei das Lösungsmittel folgende Formel hat:



wobei n eine ganze Zahl zwischen etwa 1 und etwa 20, vorzugsweise zwischen etwa 1 und etwa 10, ist und wobei A, B, D und E entweder gleiche oder verschiedene Angehörige der Gruppe sind, die aus Wasserstoff, Chlor, Brom oder Fluor und deren Gemischen besteht, unter der Voraussetzung, daß mindestens eines der genannten A, B, D oder E Chlor, Brom oder Fluor ist; anschließend läßt man sich das Gemisch in eine obere Phase, welche den genannten Teer und die festen Teilchen enthält, und in eine untere Phase, welche das genannte Lösungsmittel und den Rest des genannten Verflüssigungsproduktes enthält, scheiden.

Das halogenierte aliphatische Lösungsmittel und das Kohleverflüssigungsprodukt werden erfindungsgemäß in einem Volumenverhältnis von 0,5 : 1 bis zu etwa 5 : 1 oder in einem Volumenverhältnis von etwa 1 : 1 bis zu etwa 3 : 1 eingesetzt.

Erfindungsgemäß wird das Kohleverflüssigungsprodukt mit dem halogenierten aliphatischen Lösungsmittel für die Dauer von etwa 0,5 bis etwa 60 Minuten oder für die Dauer von etwa

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 8 -

1 bis etwa 30 Minuten gemischt.

Die festen Teilchen sollen erfindungsgemäß einen Durchmesser innerhalb eines Bereiches von 0,1 bis etwa 70 μm oder von 0,3 bis etwa 50 μm haben.

Es wurde nun festgestellt, daß Teer und Feststoffe bei Anwendung einer Minimalmenge an Energie leicht von Kohleverflüssigungsprodukten getrennt werden können, wenn man die genannten Produkte mit einem halogenierten aliphatischen Lösungsmittel mischt, um zwei Phasen zu bilden, von denen die eine (die obere) Phase den genannten Teer und/oder die Feststoffe enthält und die andere (die untere) Phase das genannte Lösungsmittel und den Rest der genannten Kohleverflüssigungsprodukte enthält. Absorbiertes Lösungsmittel wird leicht aus dem Teer und den Feststoffen und den feststofffreien Kohleverflüssigungsprodukten unter Einsatz einer minimalen Energiemenge gewonnen, da es stabil ist und einen niedrigen Siedepunkt hat. Nach dem Abtrennungsschritt kann das Lösungsmittel leicht zurückgeführt werden, um in einem kontinuierlichen Abtrennverfahren weiteren Teer und Feststoffe zu gewinnen.

Jedes Kohleverflüssigungsprodukt, das Teer und feste Teilchen enthält, kann nach dem Verfahren behandelt werden, das hier definiert und als Patent angemeldet wird, um daraus den genannten Teer und die festen Teilchen zu entfernen. Kohleverflüssigungsprodukte in Form von synthetischen Brennstoffen, die aus festen, kohlenstoffhaltigen Produkten abgeleitet wurden, werden normalerweise durch Vermischen von fein gemahlene kohlenstoffhaltigen Materialien, wie Kohle, mit einem Lösungsmittel hergestellt,

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 9 -

um einen Kohleschlamm zu bilden.

Es sei festgestellt, daß die Kombination der o.g. Bezugstoffe nicht das Verfahren der Anmelder nahelegt zur Abtrennung von Teer und festen Teilchen aus Kohleverflüssigungsprodukten unter Verwendung eines hochselektiven Halogens und/oder gemischten Halogens, eines halogenierten aliphatischen Lösungsmittels, das im wesentlichen alle Teer- und festen Teilchen aus den Kohleverflüssigungsprodukten entfernt, wobei ein Minimum an Energie benötigt wird. Das erfolgt, indem die Kohleverflüssigungsprodukte mit dem Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden und zwei Phasen entstehen, wobei die eine Teer und feste Teilchen und die andere das Lösungsmittel und den Rest der Kohleverflüssigungsprodukte enthält. Zur Trennung der zwei Phasen werden herkömmliche Techniken verwendet, und zwar Zentrifugierung, Filtern u. dgl.

Die vorliegende Erfindung in ihrer am meisten bevorzugten Ausführung besteht darin, ein halogeniertes aliphatisches Lösungsmittel mit einem Kohleschlammverflüssigungsprodukt, das Teer und/oder nicht umgewandelte Kohle und Asche in Form kleiner fester Teilchen enthält, zu mischen. Man läßt das Gemisch dann einige Minuten stehen, bis eine Phasentrennung

208 583

31.5.1979

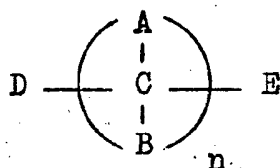
AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 10 -

festgestellt wird, die aus einer oberen Phase besteht, welche den genannten Teer und die festen Teilchen enthält, und eine untere Phase, die das genannte Lösungsmittel und den Rest des genannten Kohleverflüssigungsproduktes enthält. Die beiden Phasen werden in herkömmlicher Weise voneinander unter Anwendung herkömmlicher Trennmethoden wie der Filterung, der Flotation, dem Abschöpfen, der Zentrifugation, dem Absetzen und ähnlichem getrennt.

Die halogenierten aliphatischen Lösungsmittel, die für die Anwendung in diesem Verfahren geeignet sind, haben vorzugsweise folgende Formel:



wobei n eine ganze Zahl zwischen etwa 1 und etwa 20, vorzugsweise zwischen etwa 1 und etwa 10 ist; und wobei A, B, D und E entweder gleiche oder verschiedene Angehörige der Gruppe sind, die aus Wasserstoff, Chlor, Brom oder Fluor und deren Gemischen besteht, unter der Voraussetzung, daß wenigstens eines der genannten A, B, D oder E Chlor, Brom oder Fluor ist.

Halogenierte aliphatische Lösungsmittel, die für die Anwendung in diesem Verfahren geeignet sind, sind u.a. die folgenden:

Methylfluorid;
Fluoroform;
Chlorfluormethan;

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 11 -

Bromfluormethan;
Chlordifluormethan;
Chlortrifluormethan;
Äthylfluorid;
Difluoräthan;
Bromfluoräthan;
2-Brom-1-Difluoräthan;
Chlorfluoräthan;
Difluordichloräthan;
Trifluordichloräthan;
Tetrafluordichloräthan;
1,1,1-Chlordifluoräthan;
1,1,1-Trifluoräthan;
1,2-Difluorpropan;
1,3-Difluorpropan;
1,2,3-Trifluorpropan;
1-Brom-2-fluorpropan;
1-Brom-3-Fluorpropan;
Dichlormonofluormethan;
Trichlormonofluormethan;
Monochlormonobrommonofluormethan;
Dibrommonofluormethan;
Tribrommonofluormethan;
Tetrachlordifluormethan;
Tribrommonofluormethan;
Trichlormonofluoräthan;
Tetrachlormonofluoräthan;
Trichlordifluoräthan;
Dibrommonofluoräthan;
Trichlortrifluoräthan;
N-Propylfluorid;
Isopropylfluorid;

N-Butylfluorid;
 N-Amylfluorid;
 N-Hexylfluorid;
 oder N-Heptylfluorid und deren Gemische.

Ein besonders wünschenswertes halogeniertes aliphatisches Lösungsmittel für die Anwendung in diesem Verfahren, Freon TF, im UPAC-Nomenklatursystem als Trichlortrifluoräthan bekannt, ist ein Glied der Familie der Fluorkohlenstoffchemikalien, die von der DuPont Company unter dem Warenzeichen Freon entwickelt und kommerziell auf den Markt gebracht wurden. Ursprünglich wurden Freon-Verbindungen als Kältemittel entwickelt, gegenwärtig werden sie jedoch verbreitet als Aerosoltreibmittel, Lösungsmittel, Reinigungsmittel, Feuerlöschstoffe, Dielektrika, Kühlmittel und relativ stabile Flüssigkeiten eingesetzt. Freon-Verbindungen sind farblos, nicht brennbar, chemisch und thermisch träge, frei von chemischen und physikalischen Verunreinigungen, und sie sind im wesentlichen ungiftig. Früher wurde Freon TF eingesetzt, um Öl, Schmiermittel und Schmutz von Gegenständen zu entfernen, ohne Metall-, Plast- oder Elastomerteile anzugreifen. Nachstehend gegebene Tabelle I zeigt ausführlicher einige der physikalischen Eigenschaften von Freon TF.

Tabelle I

Molekulargewicht	187,4
Siedepunkt bei einer Atmosphäre Druck	117,6 °F (47,6 °C)
Gefrierpunkt	-31,0 °F (-35,0 °C)
Kritische Temperatur	417,4 °F (214,1 °C)
Kritischer Druck	495,0 psia (33,7 at)
Dichte bei 77 °F (25 °C)	1,565 g/cm ³
Latente Verdampfungswärme am Siedepunkt	63,12 brit. Wärmeein-

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 13 -

Tabelle I (Fortsetzung)

	heiten/Pfd. (1 BTU - 0,293 Wh)
Viskosität bei 70 °F (21,1 °C)	0,694 Zentipoise
Oberflächenspannung bei 77 °F (25 °C)	19,0 Dyne/cm

Die wachsende Differenz zwischen Energieverbrauch und Brennstoffherzeugung und die umfangreiche Sorge um die Erhaltung der Umwelt haben die Notwendigkeit geschaffen, die von Erdöl abgeleiteten Brennstoffe durch die Umwandlung von festen, kohlenstoffhaltigen Brennstoffen, wie Kohle und andere fossile Brennstoffe, in sauber brennende flüssige Brennstoffe zu ergänzen. Es ist bekannt, daß die Verarbeitung mit geringer Beanspruchung ausreicht, um Kohle in einen flüssigen Kraftstoff mit geringem Schwefelgehalt umzuwandeln. Diese Brennstoffe unterscheiden sich jedoch von den herkömmlichen Treibölen auf Erdölbasis, welche den gleichen Viskositätsbereich haben. Die von Kohle abgeleiteten flüssigen Brennstoffe enthalten Teer und feste Teilchen in Form von Asche, nicht reagierter und ungelöster Kohle und ähnlichem, die sich nur schwer und unter hohen Kosten aus den hergestellten synthetischen flüssigen Brennstoffen entfernen lassen. Demzufolge sieht die vorliegende Erfindung eine sehr effektive und wirtschaftliche Methode zur Entfernung von Teer und festen Teilchen aus synthetischen flüssigen Brennstoffen vor, die von festen, kohlenstoffhaltigen Materialien, wie Kohle, abgeleitet wurden, wobei im Verfahren nur eine minimale Energiemenge eingesetzt wird.

Jedes Kohleverflüssigungsprodukt, das Teer und feste Teilchen enthält, kann nach dem Verfahren behandelt werden, das

208 583
31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 14 -

hier definiert und als Patent angemeldet wird, um daraus den genannten Teer und die festen Teilchen zu entfernen. Kohleverflüssigungsprodukte in Form von synthetischen Brennstoffen, die aus festen, kohlenstoffhaltigen Produkten abgeleitet wurden, werden normalerweise durch Vermischen von fein gemahlenen kohlenstoffhaltigen Materialien, wie Kohle, mit einem Lösungsmittel hergestellt, um einen Kohlenschlamm zu bilden. Der Kohlenschlamm wird dann in ein Reaktionsgefäß eingeführt, in dem sich ein herkömmlicher Hydrierkatalysator, beispielsweise Nickel, Kobalt, Molybdän, Titan oder Wolfram und deren Gemische, auf einer Aluminiumauflage befindet, und bei normalem Hydrierdruck und -temperatur reagiert. Von außen wird eine Wasserstoffquelle in das Reaktionsgefäß eingeführt, um diesen in Verbindung mit dem Hydrierkatalysator zu verwenden, oder Wasserstoff kann alternativ dazu ohne den Nutzen eines Hydrierkatalysators beispielsweise in ein Lösungsmittelrückgewinnungskohlensystem eingeführt werden. Nach dem Hydrieren können alle vorhandenen Feststoffe günstig aus dem Produktstrom unter Anwendung des hier aufgezeigten Verfahrens entfernt werden.

Anschließend wird das Lösungsmittel, einschließlich des hier beschriebenen halogenierten aliphatischen Lösungsmittels, von dem Produkt abgestreift. Zum Ausgleich kann der Produktstrom destilliert werden, um Produkte mit unterschiedlichen Siedebereichen zu gewinnen. Einige der Produkte sind als Brennstoffe geeignet. Die übrigen können weiter verbessert werden, soweit das gewünscht wird, beispielsweise durch herkömmliche Erdölverarbeitungsprozesse, wie Krackung, Hydrokrackung usw.

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 15 -

Synthetische flüssige Brennstoffe, die aus festen, kohlenstoffartigen Produkten hergestellt wurden, sind vorwiegend Aromaten und haben im allgemeinen einen Siedebereich zwischen etwa 100 °F (38,3 °C) und etwa 1400 °F (760 °C), eine Dichte von etwa 0,9 bis etwa 1,1 und ein Molekularverhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff im Bereich von etwa 1,3 : 1 bis zu etwa 0,66 : 1. Ein typisches Beispiel ist ein Lösungsmittelöl, das aus Moorkohle, beispielsweise Wyoming-Montana-Kohle, gewonnen wurde, es handelt sich um ein Mittelöl mit einem Siedebereich von etwa 375 °F (190,5 °C) bis zu etwa 675 °F (357 °C). Eine Beschreibung der Herstellung eines synthetischen Brennstoffs aus kohlenstoffhaltigem Material wird ausführlicher im US-PS Nr. 3 957 619 gegeben, welches am 18. Mai 1976 an Chun und andere erteilt wurde und den Titel "Process for the Conversion of Carbonaceous Materials" (Verfahren für die Umwandlung von kohlenstoffhaltigen Materialien) trägt und auf das hier Bezug genommen wird.

Kohle und andere feste, kohlenstoffhaltige Materialien, die zur Gewinnung des flüssigen Produktes eingesetzt werden können, das mit den hier genannten halogenierten aliphatischen Lösungsmitteln extrahiert werden kann, haben vorzugsweise folgende Zusammensetzung auf feuchtigkeitsfreier Basis:

Tabelle II

	Gewichtsprozent	
	Allgemeiner Bereich	Normalbereich
Kohlenstoff	45 - 95	60 - 92
Wasserstoff	2,5 - 7,0	4,0 - 6,0
Sauerstoff	2,0 - 45	3,0 - 25
Stickstoff	0,75 - 2,5	0,75 - 2,5
Schwefel	0,3 - 10	0,5 - 6,0

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 16 -

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des kohlenstoffhaltigen Materials findet seinen Niederschlag vorwiegend in Benzolverbindungen, Vielfachringaromaten, heterozyklischen Verbindungen usw.. Es wird angenommen, daß Stickstoff vorwiegend in chemischer Kombination mit den aromatischen Verbindungen vorhanden ist. Es wird angenommen, daß ein Teil des Schwefels und des Sauerstoffs in chemischer Kombination mit den aromatischen Verbindungen, der andere Teil in chemischer Kombination mit diesen zugeordneten anorganischen Elementen, beispielsweise Eisen und Kalzium, vorhanden ist.

Anthrazit-, Bitumen- und Moorkohle, Braunkohlenmaterial und andere Typen von Kohleprodukten, auf die in ASTM D-388-66 (1972 bestätigt) Bezug genommen wird, sind Beispiele für die festen, kohlenstoffhaltigen Materialien, die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung behandelt werden können, um daraus verbesserte Erzeugnisse herzustellen. Wird im Verfahren der Erfindung eine Rohkohle eingesetzt, werden die effektivsten Ergebnisse dann erzielt, wenn die Kohle einen festen Kohlenstofftrockengehalt hat, der 86 % nicht übersteigt, und einen Trockengehalt an flüchtigen Stoffen von mindestens 14 Gew.-%, auf aschefreier Basis bestimmt. Vor dem Einsatz im Verfahren der Erfindung wird die Kohle vorzugsweise in einer geeigneten Schleifmaschine, beispielsweise einer Hammermühle, auf eine Größe gemahlen, daß mindestens 50 % der Kohle ein 40-Maschen-Sieb (US-Reihe) passieren. Die gemahlene Kohle wird dann in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst oder aufgeschlämmt.

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 17 -

Besondere Beispiele für Kohlenschlamm, der für die Verwendung im vorliegenden Verfahren geeignet ist, sind Braunkohle, Anthrazen- und Braunkohlenöl, wie sie in nachstehender Tabelle III aufgeführt sind:

Tabelle III

Elementaranalyse, Gew.-%	Braunkohle	Anthrazen- öl	Braunkohlen- öl (40/60)
Kohlenstoff	64,41	91,06	71,10
Wasserstoff	4,41	5,93	4,69
Stickstoff	0,99	1,03	0,87
Sauerstoff	17,42	1,50	5,35
Schwefel	0,43	0,47	0,39
Asche	12,34	0,01	3,16
Wasser	-	-	14,44

Pittsburgh-Flözkohle, Anthrazenöl und Kohlenöl, wie sie in Tabelle IV aufgeführt sind:

Tabelle IV

Elementaranalyse, Pittsburgh- Gew.-%	Flözkohle	Anthrazen- öl	Kohlenölaufschlammung (30/70)
Kohlenstoff	76,84	91,25	86,93
Wasserstoff	5,06	5,98	5,70
Stickstoff	1,61	0,95	1,15
Sauerstoff	8,19	1,76	3,69
Schwefel	1,49	0,50	0,80
Asche	8,28	0,01	2,49

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 18 -

Kentucky-Kohle, Anthrazenöl und Kohlenöl, wie sie in Tabelle V unten aufgeführt sind:

Tabelle V

Elementaranalyse, Kentucky- Anthrazenöl Kohlenölaufschlammung (30/70)			
Gew.-%	Kohle		
Kohlenstoff	68,53	91,25	82,23
Wasserstoff	4,60	5,98	5,42
Stickstoff	1,42	0,95	1,05
Sauerstoff	5,82	1,76	2,83
Schwefel	4,63	0,50	1,64
Asche	15,00	0,01	4,51
Wasser	-	-	2,32

und Wyoming-Kohle, Anthrazenöl und Kohlenöl, wie sie in nachstehender Tabelle VI beschrieben sind:

Tabelle VI

Elementaranalyse, Wyoming- Anthrazenöl Kohlenölaufschlammung (30/70)			
Gew.-%	Kohle		
Kohlenstoff	73,01	91,25	80,53
Wasserstoff	4,53	5,98	5,22
Stickstoff	1,22	0,95	0,94
Sauerstoff	16,31	1,76	5,03
Schwefel	0,54	0,50	0,47
Asche	4,39	0,01	1,03
Wasser	-	-	6,78

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 19 -

Das Verhältnis von Lösungsmittel zu festem, kohlenstoffhaltigen Material kann variiert werden, solange eine ausreichende Menge an Lösungsmittel eingesetzt wird, um die Umwandlung eines wesentlichen Teils des festen, kohlenstoffhaltigen Materials im Reaktionsgefäß zu bewirken. Das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zu festem, kohlenstoffhaltigen Material kann zwar in einem Bereich von etwa 0,6 : 1 bis zu etwa 9 : 1 liegen, bevorzugt aber wird ein Bereich von etwa 1 : 1 bis zu etwa 4 : 1. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zu kohlenstoffhaltigem Material etwa 2 : 1 beträgt. Es kann mit einem Verhältnis von Lösungsmittel zu festem, kohlenstoffhaltigen Material von mehr als etwa 4 : 1 gearbeitet werden, aber daraus ergeben sich kaum signifikante funktionelle Vorteile bei der Auflösung oder Aufschlammung des festen, kohlenstoffhaltigen Materials zum Einsatz im Verfahren dieser Erfindung. Eine überschüssige Lösungsmittelmenge ist insofern unerwünscht, als für die anschließende Abtrennung des Lösungsmittels vom System zusätzliche Energie oder Arbeit erforderlich ist.

Anthrazitische, bituminöse und Moorkohle, Braunkohlenmaterial und andere Typen von Kohleerzeugnissen, auf die in ASTM D-388 Bezug genommen wird, sind Beispiele für die festen, kohlenstoffhaltigen Materialien, die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung behandelt werden können, um daraus verbesserte Produkte herzustellen. Kohlehaltige Materialien, wie Ölschiefer und Teersande, können anstelle der festen, kohlenstoffhaltigen Materialien ebenso in diesem Verfahren eingesetzt werden, um ähnliche flüssige Kohlenwasserstoffe herzustellen. Wird im Verfahren der Erfindung eine Rohkohle eingesetzt, werden die wirksamsten

208 583
31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 20 -

Ergebnisse dann erzielt, wenn die Kohle einen festen Kohlenstofftrockengehalt hat, der 86 % nicht übersteigt, und einen Trockengehalt an flüchtigen Substanzen von mindestens 14 Gew.-%, auf aschefreier Basis bestimmt. Die Kohle wird vor dem Einsatz im Verfahren der Erfindung in einer geeigneten Zerkleinerungsmaschine auf eine solche Größe gemahlen, daß mindestens 50 % der Kohle ein 40-Maschen-Sieb (US-Reihe) passieren. Die gemahlene Kohle wird dann in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst oder aufgeschlämmt. Wenn das gewünscht wird, kann das feste, kohlenstoffhaltige Material vor der Reaktion in diesem Verfahren unter Einsatz jeder bekannten Methode behandelt werden, um daraus die Stoffe zu entfernen, die Teil des Kohleerzeugnisses sind und unter den Reaktionsbedingungen nicht in eine Flüssigkeit umgewandelt werden.

Jede flüssige Verbindung oder Mischung solcher Verbindungen mit Wasserstoffübertragungseigenschaften kann als Lösungsmittel in diesem Verfahren eingesetzt werden. Bevorzugt werden jedoch flüssige aromatische Kohlenwasserstoffe. Unter "Wasserstoffübertragungseigenschaften" ist zu verstehen, daß eine solche Verbindung unter den Reaktionsbedingungen in diesem Verfahren Wasserstoff absorbieren oder anderweitig aufnehmen und diesen auch freisetzen kann. Ein als Anfangslösungsmittel besonders geeignetes Lösungsmittel ist Anthrazenöl, das im "Chamber's Technical Dictionary", MacMillan, Großbritannien, 1943, auf Seite 40 folgendermaßen definiert wird: "Eine Kohleteerfraktion mit einem Siedepunkt über etwa 270 °C, die aus Anthrazen, Phenanthren, Chrysen, Karbazol und anderen Kohlenwasserstoffölen besteht" (Nicht-autorisierte Übersetzung. Anm. d. U.).

Andere Lösungsmittel, die mit zufriedenstellenden Ergebnissen eingesetzt werden können, sind die, welche normalerweise im Pott-Broche-Verfahren Anwendung finden. Beispiele dafür sind polynukleare aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Naphthalen und Chrysen und deren hydrierte Produkte, wie Tetralin (Tetrahydronaphthalen), Dekalin usw. oder eines oder mehrere der oben genannten Produkte in Beimischung mit einer Phenolverbindung, wie Phenol oder Kresol.

Die Auswahl eines bestimmten Lösungsmittels bei Beginn des Verfahrens der vorliegenden Erfindung ist von kritischer Bedeutung, da eine flüssige Fraktion, die während des definierten Umwandlungsverfahrens gewonnen wird, als verhältnismäßig gutes Lösungsmittel für das feste, kohlenstoffhaltige Material dient. Die flüssige Fraktion, die als Lösungsmittel für das feste, kohlenstoffhaltige Material genutzt wird, besonders für Kohle, und die während des Verfahrens gebildet wird, wird in einer Menge produziert, die zumindest ausreicht, um alles Lösungsmittel zu ersetzen, das möglicherweise in andere Erzeugnisse umgewandelt wird oder während des Verfahrens verlorengeht. So wird ein Teil des flüssigen Produktes, das im Verfahren der Erfindung erzeugt wird, vorteilhaft zum Beginn des Verfahrens zurückgeführt. Es ist offensichtlich, daß mit Fortschreiten des Prozesses das anfangs eingesetzte Lösungsmittel mehr und mehr durch die flüssige Fraktion, die aus dem Verfahren abgeleitet wird, verdünnt wird, bis der Rückführungsstrom schließlich im wesentlichen kein flüssiges Ausgangslösungsmittel mehr enthält. Wird das Verfahren auf halbkontinuierlicher Basis betrieben, kann es sich bei dem Lösungsmittel, das zu Beginn jeder neuen Periode eingesetzt wird, um das handeln, welches aus einem früheren

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 22 -

Arbeitsgang gewonnen wurde. Beispielsweise sind Flüssigkeiten, die aus Kohle gemäß der vorliegenden Erfindung gewonnen wurden, Aromaten und haben im allgemeinen einen Siedebereich von etwa 149°C bis zu etwa 760°C , eine Dichte von etwa 0,9 bis etwa 1,1 und ein Atomverhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff im Bereich von etwa 1,5 : 1 bis zu etwa 0,66 : 1. Ein Lösungsmittelöl, das aus Moorkohle, beispielsweise Wyoming-Montana-Kohle gewonnen wurde, besteht aus einem Mittelöl mit einem typischen Siedebereich von etwa 191°C bis zu etwa 357°C . Folglich kann das in diesem Verfahren eingesetzte Lösungsmittel allgemein als ein von einer früheren Umwandlung eines kohlenstoffhaltigen, festen Materials gemäß dem hier definierten Verfahren gewonnenes Lösungsmittel definiert werden. Obwohl der Begriff "Lösungsmittel" verwendet wurde, ist es außerdem selbstverständlich, daß unter diesem Begriff die Flüssigkeit zu verstehen ist, in der sowohl das in diesem Verfahren gewonnene flüssige Erzeugnis aufgelöst ist als auch die Flüssigkeit, in der die festen Stoffe dispergiert sind.

Das Verhältnis von Lösungsmittel zu festem, kohlenstoffhaltigen Material kann variiert werden, solange eine ausreichende Menge an Lösungsmittel eingesetzt wird, um die Umwandlung eines wesentlichen Teils des festen, kohlenstoffhaltigen Materials im Reaktionsgefäß zu gewährleisten. Das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zu festem, kohlenstoffhaltigen Material kann zwar im Bereich von etwa 0,6 : 1 bis zu etwa 9 : 1 liegen, bevorzugt aber wird ein Bereich von etwa 1 : 1 bis zu etwa 4 : 1. Die besten Ergebnisse erzielt man, wenn das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zu festem, kohlenstoffhaltigen Material etwa 2 : 1 beträgt. Es kann mit einem Verhältnis von Lösungsmittel zu

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 23 -

festem, kohlenstoffhaltigen Material von mehr als etwa 4 : 1 gearbeitet werden, aber daraus ergeben sich kaum signifikante funktionelle Vorteile bei der Auflösung oder Aufschlammung des festen, kohlenstoffhaltigen Materials zum Einsatz im Verfahren dieser Erfindung. Eine überschüssige Lösungsmittelmenge ist insofern unerwünscht, als zur anschließenden Abtrennung des Lösungsmittels aus dem System zusätzliche Energie oder Arbeit gebraucht werden.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden der Kohlenschlamm und der Wasserstoff bei einer Temperatur zwischen etwa 260 °C und etwa 538 °C, bei einem Druck zwischen etwa 500 und etwa 10 000 Pfd./Zoll² absoluter Druck (etwa 35 bis etwa 700 kg/cm²) und vorzugsweise bei einem Druck zwischen etwa 1500 und etwa 4000 Pfd./Zoll² absoluter Druck (etwa 105 bis etwa 280 kg/cm²) gehalten, wobei mit einer stündlichen Massen-Raumgeschwindigkeit (WHSV) zwischen etwa 0,25 und etwa 50 kg festem, kohlenstoffhaltigen Material je Kilogramm Katalysator je Stunde gearbeitet wird und die Menge an zugesetztem Wasserstoff zwischen etwa 2000 und etwa 20 000 Standardkubikfuß (SCF) je Barrel (etwa 356 bis etwa 3560 m³ je m³) der Aufschlammung beträgt. Die ausgewählten Bedingungen sind beispielsweise vom Katalysator, dem speziellen zu behandelnden Chargenmaterial und dem gewünschten Umwandlungsgrad abhängig. Es ist wünschenswert, mit einer möglichst niedrigen Temperatur zu arbeiten und trotzdem die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Das ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß unerwünschte Nebenreaktionen, beispielsweise die Koksbildung, durch hohe Temperaturen begünstigt werden. So wird, wenn der Hydrierkatalysator bei einer unnötigerweise hohen Temperatur gehalten wird, dessen Lebensdauer verkürzt. Die Wasserstoffrückführtrate schwankt nicht wesentlich mit den unterschied-

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 24 -

lichen Chargenmaterialien und sollte vorzugsweise zwischen etwa 2000 und etwa 10 000 Standardkubikfuß je Barrel (etwa 356 bis etwa 1780 m³ je m³) der Aufschlammung betragen.

In diesem Verfahren kann jeder, den Fachleuten bekannte Hydrierkatalysator eingesetzt werden, vorzugsweise aber besteht der im Verfahren der Erfindung eingesetzte Katalysator aus mindestens einer Hydrierkomponente, die aus der Gruppe ausgewählt wurde, die von den Metallen, Metallsulfiden und/oder Metalloxiden der Gruppen VI und VIII des Periodensystems gebildet wird. Besonders bevorzugte Hydriermetalle sind Nickel, Kobalt, Molybdän und Wolfram. Besonders günstige Katalysatoren bestehen aus (a) einer Kombination von etwa 2 bis etwa 25 % (vorzugsweise etwa 4 bis etwa 16 %) Molybdän auf Gewichtsbasis und wenigstens einem der Metalle der Eisengruppe, wobei die Metalle der Eisengruppe in solchen Mengen vorhanden sind, daß das Atomverhältnis der Metalle der Eisengruppe zum Molybdän weniger als etwa 1,0 beträgt, und (b) einer Kombination von etwa 5 bis etwa 40 Gew.-% (vorzugsweise etwa 10 bis etwa 20 %) Nickel und Wolfram, wobei das Atomverhältnis von Wolfram zu Nickel etwa 0,1 : 1 bis etwa 5 : 1 (vorzugsweise etwa 0,3 : 1 bis etwa 4 : 1) beträgt, wobei das genannte Hydriermittel mit einer porösen Trägersubstanz verbunden wird. Diese Katalysatoren der Gruppe VI und der Gruppe VIII können mit Katalysebeschleunigern in einem Anteil von nicht mehr als etwa 8 %, vorzugsweise aber unter etwa 5 %, arbeiten. Die besten Katalysebeschleuniger sind die Elemente der Gruppen II und IV. Bevorzugt werden vor allem Ti, Zr, Sr, Mg, Zn und Sn. Katalysatoren des Typs "(a)" können Molybdän in den normalerweise verwendeten Mengen, d.h., etwa 2 bis etwa 25 % Molybdän auf der Basis des

Gesamtgewichts des Katalysators, einschließlich des porösen Trägers, enthalten. Es kann mit geringeren Mengen an Molybdän als etwa 2 % gearbeitet werden, aber dadurch reduziert sich die Aktivität. Ebenso kann mit größeren Mengen an Molybdän als etwa 25 % gearbeitet werden, aber dadurch wird die Aktivität nicht gesteigert, während sich die Kosten erhöhen. Die Mengen der Metalle der Eisengruppe in "(a)" und "(b)" können variiert werden, solange die oben genannten Proportionen eingehalten werden. Es wird jedoch bevorzugt, für "(a)" zwei Metalle der Eisengruppe zu verwenden, die jeweils ein Atomverhältnis zu Molybdän zwischen etwa 0,1 und etwa 0,2 haben. Es können alle Metalle der Eisengruppe vorhanden sein, bevorzugt aber wird die Verwendung von nur zwei dieser Metalle. Es wird jedoch nur ein Element der Eisengruppe eingesetzt, wenn ein Katalysebeschleuniger der Gruppe IV B verwendet wird. Die Menge der Hydrierkomponente, basierend auf dem Metall selbst, kann durchaus zwischen etwa 0,5 und etwa 40 Gew.-% des Katalysators, einschließlich des porösen Trägers, betragen, sie liegt jedoch normalerweise in dem Bereich von etwa 2 bis etwa 30 Gew.-% des Katalysators, einschließlich des porösen Trägers.

Wenn ein Katalysator des Typs "(a)" verwendet wird, zieht man die Verwendung eines solchen Katalysators vor, der etwa 4 bis etwa 16 Gew.-% Molybdän, vorzugsweise etwa 8 %, etwa 0,2 bis etwa 10 Gew.-% Nickel, vorzugsweise etwa 0,5 %, und etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-% Kobalt, vorzugsweise etwa 1,0 % enthält. Wenn ein Katalysator des Typs "(b)" verwendet wird, zieht man die Verwendung eines solchen Katalysators vor, der etwa 15 bis etwa 25 % (z.B. etwa 19 %) Wolfram und etwa 2 bis etwa 10 % (z.B. etwa 6 %) Nickel

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 26 -

auf einem Katalysatorträger, beispielsweise Aluminiumoxid, enthält.

Teer und feste Teilchen werden wie nachstehend beschrieben abgetrennt:

Nach der vorliegenden Erfindung wird ein halogeniertes aliphatisches Lösungsmittel, speziell Trichlortrifluoräthan, wie das vorstehend ausführlich dargestellt wurde, mit einem Kohleverflüssigungsprodukt, wie das hier im wesentlichen beschrieben wurde und welches Teer und feste Teilchen enthält, gemischt. Die festen Teilchen haben Durchmesser im Bereich von etwa $0,1\text{ }\mu\text{m}$ bis zu etwa $70\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise zwischen etwa $0,3\text{ }\mu\text{m}$ und etwa $50\text{ }\mu\text{m}$. Das halogenierte aliphatische Lösungsmittel wird mit dem Kohleverflüssigungsaufschlammungsprodukt in einem Volumenverhältnis von etwa $0,5 : 1$ bis zu etwa $5 : 1$, vorzugsweise von etwa $1 : 1$ bis zu etwa $3 : 1$, bei einer geeigneten Temperatur, vorzugsweise aber bei Zimmertemperatur, und bei einem geeigneten Druck, vorzugsweise aber bei Luftdruck, für die Dauer von etwa $0,5$ bis zu etwa 60 Minuten, vorzugsweise aber zwischen etwa 1 und etwa 30 Minuten, gemischt. Dann wird das Gemisch in eine Trennzone transportiert, wo sich in dem Gemisch eine gelatineartige Phase bildet. Nach etwa 1 bis etwa 5 Minuten, vorzugsweise nach etwa 1 bis 3 Minuten, kann eine definitive Phasentrennung beobachtet werden, wobei sich die Phase mit dem Kohleverflüssigungsprodukt unten und eine feste, teer-ähnliche Phase, welche weit größere feste Teilchen als ursprünglich enthält, oben befinden. Die obere Phase, die tatsächlich den gesamten ursprünglichen Teer und/oder die Ölfeststoffe enthält, kann entweder durch Flotation und Abschöpfen, sehr schnelles Filtern, Zentrifugieren und

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 27 -

ähnliches entfernt werden. Das halogenierte aliphatische Lösungsmittel wird leicht aus dem System abgestreift und zurückgeführt, wobei der Energieverbrauch auf Grund der sehr niedrigen latenten Verdampfungswärme von etwa 16,68 kcal/kg (30 BTU/Pfd.) bis zu etwa 83,4 kcal/kg (150 BTU/Pfd.) im Verhältnis zu Wasser, 557,334 kcal/kg (1002,40 BTU/Pfd.), sehr gering ist; folglich ist eine einfache Destillation mit einem sehr geringen Fraktionierungswirkungsgrad erforderlich, um eine außerordentlich gute Wiedergewinnung des Lösungsmittels zu erreichen. Die Destillation kann vorzugsweise unter Verwendung der im hier beschriebenen Verfahren erzeugten Abwärme durchgeführt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert. In der beiliegenden Zeichnung zeigt Fig. 1 ein schematisches Diagramm des hier geschilderten Verfahrens.

Zerkleinerte Kohle und Öl werden über die Leitung 1 in die Schlammbildungszone 2 eingeführt, wo sie mit einem Lösungsmittel von Leitung 24 gemischt und zusammen mit Wasserstoff aus der Leitung 54 über die Leitung 4 der Verflüssigungszone 6 zugeführt werden, in der sich ein Hydrierkatalysator befindet. Wasserstoff in der Leitung 54 erhält man aus der Rückführungsleitung 50 und, soweit erforderlich, zusätzlich aus der Ergänzungsleitung 52. Das Kohleverflüssigungsprodukt, das man in der Verflüssigungszone 6 im Ergebnis der herkömmlichen Hydrierbedingungen erhält, wird über die Leitung 8 zusammen mit einem halogenierten aliphatischen

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 28 -

Lösungsmittel, das über die Leitungen 56, 28 und 30 in die Leitung 8 eingeführt wird, der Mischzone 10 zugeführt. Das halogenierte aliphatische Lösungsmittel und das Kohleverflüssigungsprodukt, das Teer und/oder feste Teilchen enthält, werden gründlich gemischt und dann über die Leitung 12 zur Trennzone 14 oder zum Hydroklon 16 transportiert, wo sich das Verflüssigungsprodukt und der Teer und die festen Teilchen trennen und eine untere Phase, welche aus dem Kohleverflüssigungsprodukt, frei von Teer und/oder Feststoffen und halogeniertem aliphatischem Lösungsmittel, besteht, und eine obere Phase, welche aus Teer und/oder festen Teilchen und einer gewissen Menge an mitgeführtem halogeniertem aliphatischem Lösungsmittel besteht, bilden. Die untere Phase wird über die Leitung 18 zur Lösungsmittelabstreifzone 20 geführt, wo das Lösungsmittel mit Hilfe eines Wärmeaustauschers 58 vom Öl abgestreift und durch die Leitung 26 entfernt wird. Das Ölprodukt wird durch die Leitungen 22 und 23 zum Sammelapparat geführt, von wo aus ein gewisser Teil des Öls durch die Ölrückführungsleitung 24 zur Schlammbildungszone 2 geführt wird. Die obere Phase, die aus Teer und/oder festen Teilchen und Lösungsmittel besteht, wird über die Leitung 32 zur Lösungsmittelabstreifzone 34 geführt, wo Lösungsmittel mit Hilfe des Wärmeaustauschers 60 von dem Teer und/oder den festen Produkten abgestreift und über die Leitung 28 zur Leitung 30 zurückgeführt wird, wo es wieder mit den Kohleverflüssigungsprodukten in der Mischzone 10 gemischt wird. Teer und feste Teilchen können über die Leitung 36 zur Gaserzeugerzone 40 geführt werden, wo durch die Leitung 38 Dampf in die genannte Gaserzeugerzone 40 eingeführt wird.

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 29 -

In der Gaserzeugerzone 40 reagiert freier Sauerstoff exothermisch mit dem Teer und den festen Teilchen, um Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasserdampf, Methan und Wärme zu erzeugen. Durch Sekundärreaktionen zwischen den Gasen wird Wasserstoff erzeugt. Der Dampf verlagert die Reaktion zugunsten der Wasserstoffproduktion. Teer und in der Gaserzeugerzone 40 erzeugter NH_3 werden über die Leitung 42 zum Sammelapparat geführt, während Wasserstoffgas und andere Komponenten über die Leitung 44 zur Wasserstoffgasverbesserungszone 46 transportiert werden, von wo aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoffgas und Methan über die Leitung 48 zum Sammelapparat geführt werden. Wasserstoffgas wird über die Leitung 50 zur Leitung 54 transportiert, wo es durch die Leitung 4 wieder der Kohleverflüssigungszone 6 zugeführt wird.

Nachstehend wird ein Ausführungsbeispiel gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben.

Beispiel

Ein Kohlenschlamm, der 37 Pfund (16,783 kg) zerkleinerte Big-Horn-Kohle, 59,4 Pfund (26,944 kg) Anthrazenöl und 3,6 Pfund (1,633 kg) eines zerkleinerten Hydrierkatalysators, der aus 3,8 % Ni, 5,4 % Ti und 10,4 % Mo auf einem Aluminiumoxidträgermaterial bestand, enthielt, wurde zusammen mit 925 Standardkubikfuß ($26,196 \text{ m}^3$) Wasserstoff einer Hydrierung bei einer Temperatur von 750°F ($398,88^\circ\text{C}$) und einem Druck von 3900 Pfd./Zoll^2 ($274,26 \text{ kg/cm}^2$) für die Dauer von 0,75 Stunden unterzogen, um ein Kohleverflüssigungsprodukt zu gewinnen, das 24 Pfund (10,886 kg) Kohleflüssigkeit, 29,11 Pfund (13,204 kg) Teer und 6,26 Pfund

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 30 -

(2,839 kg) Feststoffe enthielt. Dem Kohleverflüssigungsprodukt wurden 60 Pfund (27,216 kg) Trichlortrifluoräthan zugesetzt, und das entstandene Gemisch wurde 5 Minuten lang gerührt. Anschließend ließ man das Gemisch stehen, damit es sich in eine obere Phase, die Teer, feste Teilchen und einen Teil mitgeführtes Trichlortrifluoräthan enthielt, und in eine untere Phase, die aus Kohleflüssigkeiten und Trichlortrifluoräthan bestand, aufspalten konnte. Nach der Trennung der beiden Phasen wurde festgestellt, daß die untere Phase im wesentlichen keinen Teer und keine festen Teilchen enthielt.

Die Ergebnisse des oben beschriebenen Verfahrens werden in nachstehender Tabelle VII zusammengefaßt:

Tabelle VII

<u>Beschickungsflüssigkeit</u>	<u>Gewicht (kg)</u>
Solvatisierter Kohlenschlamm	100 (Gesamtgewicht)
Big-Horn-Kohle	37
Anthrazenöl	59,4
Zerkleinerter Hydrierkatalysator	3,6
<u>Gewonnenes Ölprodukt plus Feststoffe</u>	59,37
^x <u>Gewonnenes extrahiertes Öl</u>	24 (Gesamtgewicht)
Gesättigte Kohlenwasserstoffe	0,768
Aromaten	0,312
Harze	17,352
Asphaltene	5,568

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 31 -

Tabelle VII (Fortsetzung)

Unlöslicher Teer und Feststoffe	35,37 (Gesamtgewicht)
Teer	29,11
Feststoffe	6,26

^xSARA-Analyse

Es muß außerdem beachtet werden, daß viele Modifikationen und Variationen der Erfindung, wie sie vorstehend dargestellt wurde, vorgenommen werden können, ohne von deren Rahmen und Idee abzuweichen, und es sind daher nur die Beschränkungen auferlegt, die durch die beigefügten Ansprüche bezeichnet sind.

208 583

31.5.1979

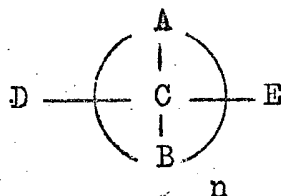
AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 32 -

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Abtrennung von Teer und festen Teilchen aus einem Kohleverflüssigungsprodukt, gekennzeichnet dadurch, daß ein Gemisch gebildet wird durch Mischen eines Kohlschlammverflüssigungsproduktes mit einem halogenierten aliphatischen Lösungsmittel mit der Formel



- wobei n eine ganze Zahl zwischen etwa 1 und etwa 20 ist und wobei A, B, D, E entweder gleiche oder verschiedene Glieder der Gruppe sind, die aus Wasserstoff, Chlor, Brom oder Fluor und deren Gemischen besteht, unter der Voraussetzung, daß mindestens eines der genannten A, B, D oder E Chlor, Brom oder Fluor ist; um zwei Phasen zu bilden, von denen die eine den Teer und/oder die Feststoffe und die andere das Lösungsmittel und den Rest des Kohleverflüssigungsproduktes enthält.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß n eine ganze Zahl zwischen etwa 1 und etwa 10 ist.
 3. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das halogenierte aliphatische Lösungsmittel ein aus der Gruppe ausgewähltes Glied ist, welche besteht aus:

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 33 -

Methylfluorid;
Fluoroform;
Chlorfluormethan;
Bromfluormethan;
Chlordifluormethan;
Chlortrifluormethan;
Äthylfluorid;
Difluoräthan;
Bromfluoräthan;
Bromfluoräthan;
2-Brom-1-Difluoräthan;
Chlortrifluoräthan;
Difluordichloräthan;
Trifluordichloräthan;
Tetrafluordichloräthan;
1,1,1-Chlordifluoräthan;
1,1,1-Trifluoräthan;
1,2-Difluorpropan;
1,3-Difluorpropan;
1,2,3-Trifluorpropan;
1-Brom-2-Fluorpropan;
1-Brom-3-Fluorpropan;
Dichlormonofluormethan;
Trichlormonofluormethan;
Monochlormonobrommonofluormethan;
Dibrommonofluormethan;
Tribrommonofluormethan;
Tetrachlordifluormethan;
Tribrommonofluoräthan;
Trichlormonofluoräthan;
Tetrachlormonofluoräthan;
Trichlordifluoräthan;

Dibrommonofluoräthan;
Trichlortrifluoräthan;
N-Propylfluorid;
Isopropylfluorid;
N-Butylfluorid;
N-Amylfluorid;
N-Hexylfluorid
oder N-Heptylfluorid und deren Gemische.

4. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das halogenierte aliphatische Lösungsmittel Trichlortrifluoräthan ist.
5. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das halogenierte aliphatische Lösungsmittel und das Kohleverflüssigungsprodukt in einem Volumenverhältnis von etwa 0,5 : 1 bis zu etwa 5 : 1 eingesetzt werden.
6. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das halogenierte aliphatische Lösungsmittel und das Kohleverflüssigungsprodukt in einem Volumenverhältnis von etwa 1 : 1 bis zu etwa 3 : 1 eingesetzt werden.
7. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Kohleverflüssigungsprodukt mit dem halogenierten aliphatischen Lösungsmittel für die Dauer von etwa 0,5 Minuten bis zu etwa 60 Minuten gemischt wird.
8. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Kohleverflüssigungsprodukt mit dem halogenierten aliphatischen Lösungsmittel für die Dauer von etwa 1 Minute bis zu etwa 30 Minuten gemischt wird.

208 583

31.5.1979

AP C 10 g/208 583

54 255/18

- 35 -

9. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die festen Teilchen einen Durchmesser innerhalb des Bereiches von etwa 0,1 μ m bis zu etwa 70 μ m haben.
10. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die festen Teilchen einen Durchmesser innerhalb des Bereiches von etwa 0,3 μ m bis zu etwa 50 μ m haben.
11. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die beiden Phasen durch Flotation und Abschöpfen voneinander getrennt werden.
12. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die beiden Phasen durch schnelles Filtern voneinander getrennt werden.
13. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die beiden Phasen durch Zentrifugieren voneinander getrennt werden.
14. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das halogenierte aliphatische Lösungsmittel von dem Teer, den festen Teilchen und dem Kohleverflüssigungsprodukt durch Destillation getrennt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

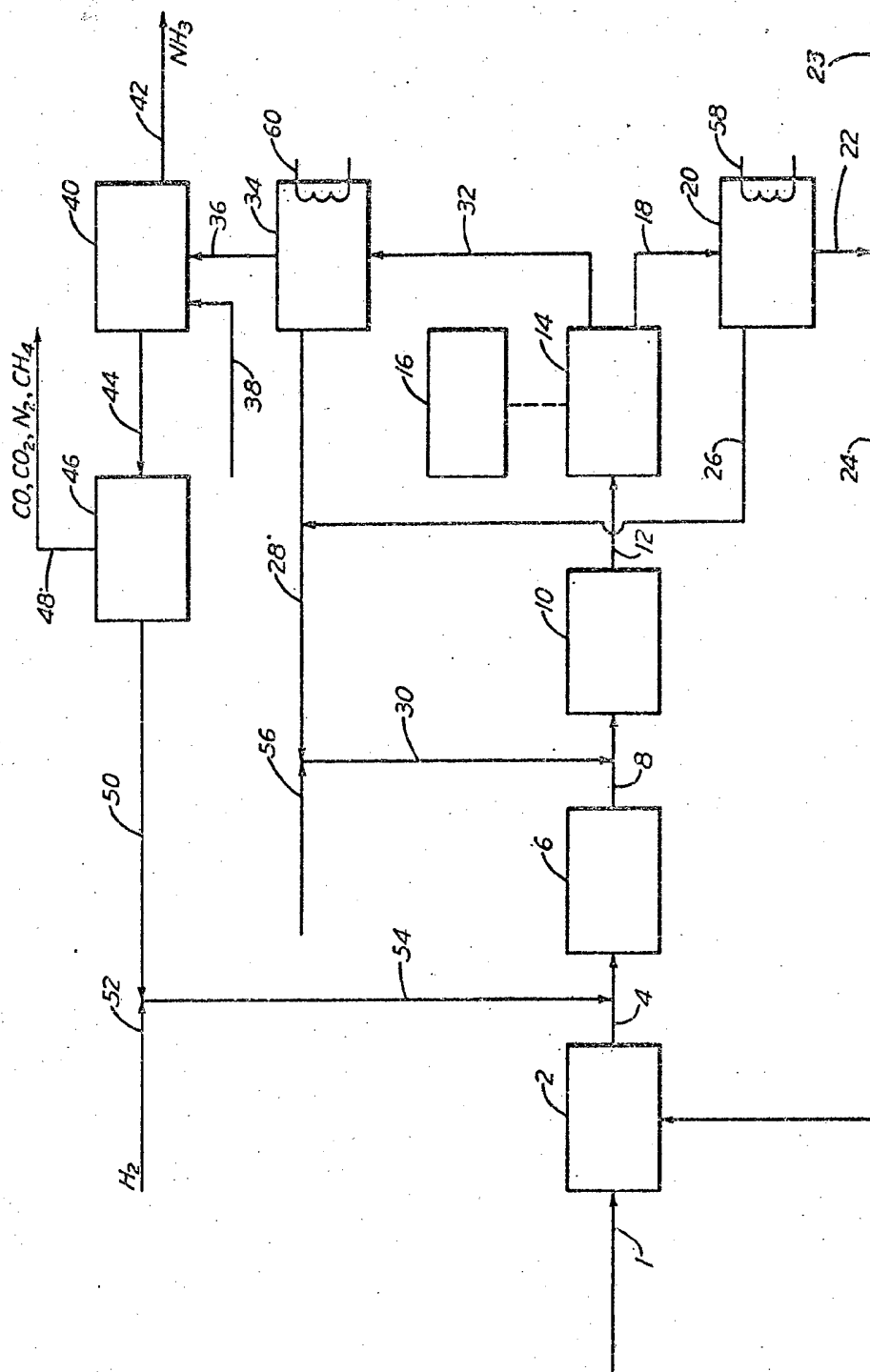


Fig. 1