

PATENTSCHRIFT 144 787

Ausschließungspatent

Ertelt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl. ³
(11)	144 787	(44)	05.11.80	3(51) C 10 G 1/04 C 10 G 1/06
(21)	AP C 10 G / 214 036	(22)	02.07.79	
(31)	921 338	(32)	03.07.78	(33) US

(71) siehe (73)

(72) Carr, Norman L., Obering.; Schleppy Jr., Ronald; Schmid, Bruce K.; Shah, Yatish T., US

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

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Kombiniertes Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahren

(57) Die Erfindung betrifft ein Kohleverflüssigungs-Vergasungs-kombinationsverfahren, bei welchem kohlenwasserstoffhaltiger, mineralischen Rückstand enthaltender Schlamm 58 aus der Verflüssigungszone 22, 26 der Verflüssigungszone wieder zugeführt wird und der gesamte, nicht rückgeführte, kohlenwasserstoffhaltige, mineralischen Rückstand enthaltende Schlamm 74 einer Vergasungszone 76 zur Umwandlung in Synthesegas zugeführt wird, um Wasserstoff 92 für die Verflüssigungszone 22, 26 zu liefern. Es wurde nun festgestellt, daß bei diesem Verfahren eine überraschend hohe Reaktionsselektivität zugunsten des gewünschten Destillatölproduktes erreicht wird, wenn man geringe Verweilzeiten in der Verflüssigungszone und verhältnismäßig hohe Raten der Rückführung von mineralischen Rückstand enthaltendem Schlamm im Vergleich zur Rate der Beschickungskohle miteinander kombiniert. Unter diesen Bedingungen kann der Ertrag an dem gewünschten Destillatölprodukt auf einen unerwartet hohen Wert gesteigert werden, während die Erträge an Produkten mit höherem und niedrigerem Siedepunkt jeweils gesenkt werden und während der Wasserstoffverbrauch gesenkt wird.



Kombiniertes Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft ein Kombinationsverfahren mit Kohlelösungsmittelverflüssigungs- und oxydativen Vergasungszonen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der bisherigen Technik wurde die Kombination von Kohleverflüssigung- und -vergasung in einem Artikel beschrieben, der den Titel "The SRC-II Process - Presented at the Third Annual International Conference on Coal Gasification and Liquefaction, University of Pittsburgh" (Das SRC-II-Verfahren - Vorgelegt auf der Dritten internationalen Jahreskonferenz über Kohlevergasung und -verflüssigung, Universität Pittsburgh), 3. - 5. August 1976, trägt und von B. K. Schmid und D. M. Jackson verfaßt wurde. Dieser Beitrag beschreibt ein Kohleverflüssigungs-Vergasungskombinationsverfahren, bei welchem organisches Material aus der Verflüssigungszone zur Erzeugung des für das Verfahren benötigten Wasserstoffs in die Vergasungszone geleitet wird. Tabelle I dieses Artikels enthält die einzigen vorgelegten Daten über den aus der Auflösungsstufe abgehenden Strom, und durch Extrapolation dieser Daten wurde festgestellt, daß der Ertrag an Destillatflüssigkeit von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) nur um etwa 27 % über dem Ertrag an normalerweise fester, gelöster Kohle von 850 °F+ (454 °C+) liegt.

214036 - 2 -

20.12.1979
AP G 10 G/214 036
55 699/12

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, den Ertrag an Destillationsflüssigkeit zu erhöhen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein kombiniertes Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahren zu entwickeln.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren besteht die gesamte Beschickung der Vergasungszone aus einem Schlamm aus gelöster Kohle und in Suspension befindlichen mineralischen Rückständen aus der Verflüssigungszone. In der Verflüssigungszone wird Wasserstoff verbraucht, der aus der Vergasungszone abgeleitet wird.

Die gesamte, als Beschickung für das Kombinationsverfahren vorgesehene Rohkohle wird direkt der Verflüssigungszone zugeführt, und der Vergasungszone wird im wesentlichen keine Beschickungsrohkohle oder anderes kohlenwasserstoffhaltiges Rohmaterial direkt zugeführt. Bei der Beschickungsrohkohle kann es sich um Stein- oder Meerkohle oder um Braunkohlenarten handeln. Die Verflüssigungszone des vorliegenden Verfahrens kann eine endotherme Vorwärmstufe enthalten, in welcher kohlenwasserstoffhaltiges Material aus dem Mineralrückstand herausgelöst wird, in Reihe mit einer exothermen Auflösungs- oder Reaktionsstufe, in welcher das genannte gelöste, kohlenwasserstoffhaltige Material hydriert und hydrocracked wird, um ein Gemisch zu erzeugen, das aus Kohlenwasserstoffgasen, Naphtha, gelöster flüssiger Kohle, normalerweise fester gelöster Kohle und mineralischen Rück-

214036

- 3 -

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

ständen besteht. Die Temperatur in der Auflösungsstufe wird höher als die Höchsttemperatur im Vorwärmer, da in der Auflösungsstufe die exothermen Hydrier- und Hydrocrackreaktionen erfolgen. Restschlamm aus der Auflösungsstufe oder von einer beliebigen anderen Stelle im Verfahren, welcher Lösungsmittelflüssigkeit und normalerweise feste gelöste Kohle mit in Suspension befindlichem mineralischem Rückstand enthält, wird durch die Vorwärm- und die Auflösungsstufe rückgeführt. Gasförmige Kohlenwasserstoffe und flüssiges, kohlenwasserstoffhaltiges Destillat werden aus dem Produkttrennsystem der Verflüssigungszone gewonnen. Ein Teil des mineralhaltigen Restschlammes aus der Auflösungsstufe kann rückgeführt werden, der Rest wird Luft- und Vakuumdestillationstürmen zugeführt. Alle normalerweise flüssigen und gasförmigen Produkte werden oben in diesen Türmen entfernt und sind daher frei von Mineralien, während die Bodensätze des Vakuumturms (VTB) aus dem gesamten Nettoertrag an normalerweise fester gelöster Kohle und mineralischem Rückstand aus der Verflüssigungszone bestehen.

Normalerweise flüssiges, gelöstes Kohleprodukt mit einem Siedebereich zwischen 450 und 850 °F (232 bis 454 °C) wird nachstehend mit den Begriffen "Destillatflüssigkeit" und "flüssige Kohle" bezeichnet, wobei beide Begriffe gelöste Kohle bezeichnen, die normalerweise bei Zimmertemperatur flüssig ist, einschließlich Verfahrenslösungsmittel. Der VTB-Schlamm, der vergast wird, enthält den gesamten Nettoertrag an anorganischen mineralischen Substanzen und ungelöstem organischem Material (UOM) aus der Rohkohle, die hier zusammen als "mineralischer Rückstand" oder "mineralische Rückstände" bezeichnet werden. Der Anteil an UOM ist immer geringer als 10 oder 15 Gew.-% der Beschickungs-

214036 - 4 -

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

kohle. Der VTB-Schlamm, der vergast wird, enthält auch den gesamten Nettoertrag an gelöster Kohle von 850°F (454°C) aus der Verflüssigungszone. Die gelöste Kohle von 850°F (454°C) ist normalerweise bei Zimmertemperatur fest und wird hier als "normalerweise feste, gelöste Kohle" bezeichnet. Nichtrückgeführter VTB-Schlamm wird vollständig und ohne jedes Filtern oder jeden anderen Schritt zur Trennung von Feststoffen und Flüssigkeit und ohne Verkokung oder einen anderen Schritt zur Zerstörung des Schlammes einer partiellen Oxydationsvergasungszone zugeführt, die einen Beschickungsschlamm zur Umwandlung in synthetisches Gas aufnehmen kann, das ein Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff ist. Der Schlamm ist die einzige kohlenstoffhaltige Beschickung, die der Vergasungszone zugeführt wird. Es ist eine Sauerstoffanlage vorhanden, um Stickstoff aus der Luft zu entfernen, welche der Vergasungsanlage zugeführt wird, so daß das erzeugte Synthesegas im wesentlichen stickstofffrei ist.

Wenigstens ein Teil des Synthesegases wird einer Verschiebepolymerisation zur Umwandlung in Wasserstoff und Kohlendioxid unterzogen. Das Kohlendioxid wird dann zusammen mit Hydrogensulfid in einem Säuregasentfernungssystem gewonnen. Im wesentlichen der gesamte, auf diese Weise erzeugte gasförmige, wasserstoffreiche Strom wird als Verfahrenswasserstoff in der Verflüssigungszone verbraucht. Verfahrenswasserstoff kann auch dadurch aus dem Synthesegas gewonnen werden, daß man das Synthesegas durch eine Kälte- oder Adsorptionseinheit leitet, um einen wasserstoffreichen Strom von einem an Kohlenmonoxid reichen Strom zu trennen. Der wasserstoffreiche Strom wird als Verfahrenswasserstoff verwendet, und der an Kohlenmonoxid reiche Strom kann als Verfahrensbrennstoff verwendet werden.

Die Verweilzeit und andere in der Auflösungsstufe der Verflüssigungszone herrschende Bedingungen regulieren dort die stattfindenden Hydrier- und Hydrocrackreaktionen. Gemäß der vorliegenden Erfindung werden diese Bedingungen so festgelegt, daß auf der Grundlage der trockenen Beschickungskohle der Ertrag an Destillatflüssigkeit mit einem Siedebereich von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C), dem am meisten gewünschten Produkt, um mindestens 35, 40 oder 50 Gew.-% über dem Ertrag an normalerweise fester, gelöster Kohle von 850 °F+ (454 °C+), auf der Grundlage der trockenen Beschickungskohle, liegt. Die Abbildungen 1 und 2, die unten behandelt werden, zeigen, daß im Kombinationsverfahren der vorliegenden Erfindung unter den angegebenen Verfahrensbedingungen, welche diesen Anteil an Destillatflüssigkeit gegenüber der normalerweise festen, gelösten Kohle gewährleisten, der Ertrag an Destillatflüssigkeit auf einen unerwartet hohen Wert gesteigert werden kann, wenn man die Verweilzeit verkürzt.

Es wird unten gezeigt, daß beim Kombinationsverfahren der vorliegenden Erfindung eine verhältnismäßig kurze Verweilzeit in der Auflösungsstufe (d. h. geringe Größe der Auflösungsstufe) und ein verhältnismäßig geringer Wasserstoffverbrauch ein Produkt hervorbringen, bei welchem der Ertrag an Destillatflüssigkeit vorteilhaft über dem Ertrag an normalerweise fester, gelöster Kohle liegt, um 35, 40 oder 50 Gew.-% oder mehr, während bei einer größeren Auflösungsstufe und einem höheren Wasserstoffverbrauch ein Produkt entsteht, bei welchem der Anteil des Ertrags an Destillatflüssigkeit gegenüber dem an normalerweise fester, gelöster Kohle geringer ist. Man hätte erwartet, daß ein höherer Anteil an flüssiger Kohle gegenüber der normaler-

21 4036 - 6 -

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

weise festen, gelöster Kohle eine verhältnismäßig große Auflösungsstufe und einen verhältnismäßig hohen Wasserstoffverbrauch bedingen würden. Es ist ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung, daß ein höherer Anteil an flüssiger Kohle gegenüber normalerweise fester, gelöster Kohle mit einem kleineren Vergaser erreicht wird, als er für einen geringeren Anteil an flüssiger Kohle gegenüber normalerweise fester, gelöster Kohle gebraucht würde.

Die Fraktion an Destillatflüssigkeit von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) ist die wertvollste Fraktion des Produktes aus der Verflüssigungszone. Sie ist wertvoller als die Naphthaproduktfraktion mit niedrigerem Siedepunkt, da sie so, wie sie gewonnen wird, ein Premiumbrennstoff ist, während bei der Naphthaproduktfraktion eine Verbesserung durch katalytische Hydrobehandlung und Reforming zur Umwandlung in Benzin, das ein Premiumbrennstoff ist, notwendig ist. Die Destillatfraktion ist wertvoller als die Fraktion an normalerweise fester, gelöster Kohle mit einem höheren Siedebereich, da die Fraktion mit dem höheren Siedebereich bei Zimmertemperatur keine Flüssigkeit ist und mineralische Rückstände enthält.

Es wird unten gezeigt, daß fortschreitend zunehmende Anteile an Destillatflüssigkeit gegenüber normalerweise fester, gelöster Kohle einhergehen mit fortschreitend geringer werdenden Verbrauchswerten an Verfahrenswasserstoff. Das Gegenteil wäre erwartet worden. Der Grund für den Rückgang des Wasserstoffverbrauchs liegt in der Entdeckung, daß beim Kombinationsverfahren dieser Erfindung der Selektivitätsvorteil für die Destillatflüssigkeit gegenüber der normalerweise festen, gelösten Kohle spezifisch für die Destillat-

flüssigkeit ist und sich nicht auch auf die Produkte mit niedrigerem Siedebereich, wie Naphtha und Kohlenwasserstoffgase, erstreckt. Der erhöhte Ertrag an Destillatflüssigkeit, der in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung erzielt wird, ist nicht nur begleitet von einem Rückgang im Ertrag an normalerweise fester, gelöster Kohle, sondern wird unerwarteterweise auch begleitet von einem Rückgang im Ertrag an Naphtha und gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Es ist ein unerwartetes Merkmal des vorliegenden Verfahrens, daß der Ertrag an Destillatflüssigkeit fortschreitend zunehmen kann bei gleichzeitiger Senkung der Verweilzeit, während die Erträge an allen anderen größeren Produktfraktionen, einschließlich der kohlenwasserstoffhaltigen Fraktionen mit höherem und niedrigerem Siedebereich, abnehmen.

Die Abbildungen 1 und 2, die unten behandelt werden, zeigen, daß ein signifikanter Vorteil in der Verweilzeit in der Auflösungsstufe (d. h. in der Größe der Auflösungsstufe) bei dieser Erfindung einen um wenigstens 35 oder 40 % und vorzugsweise einen um wenigstens 50 % höheren Ertragsvorteil an Destillatflüssigkeit von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) gegenüber normalerweise fester, gelöster Kohle von 850 °F+ (454 °C+) bedingt. Extrapolierte Daten in der Tabelle I. dieses Artikels zeigen auch, daß der Ertrag an Destillatflüssigkeit von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C), der am meisten erwünschten Produktfraktion, nur etwa 25,65 Gew.-% beträgt. Die Abbildungen 1 und 2, die unten behandelt werden, zeigen, daß dies unter dem Höchstertrag an dieser erwünschten Produktfraktion liegt, die in einem ungekoppelten Verflüssigungsverfahren erreicht werden können (27 Gew.-%), und daß nur durch die Durchführung eines gekoppelten Ver-

214036 - 8 -

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

flüssigungs-Vergasungssystem zur Erzielung des Vorteils dieser Erfindung, der in der Verkürzung der Verweilzeit liegt, ein höherer Ertrag an Destillatflüssigkeit erreicht werden kann.

Die VTB enthalten im wesentlichen den gesamten Nettoertrag an mineralischem Rückstand, der in der Verflüssigungszone erzeugt wird, sowie im wesentlichen den gesamten Nettoertrag an normalerweise fester, gelöster Kohle von 850 °F+ (454 °C+) aus der Verflüssigungszone, und da alle nicht-rückgeführten VTB in die Vergaserzone geleitet werden, ist kein Schritt zur Trennung des mineralischen Rückstandes von der gelösten Kohle, wie Filtern, Absetzen, durch Schwerkraft und Lösungsmittel unterstütztes Absetzen, Lösungsmittlextraktion der wasserstoffreichen Verbindungen von den wasserstoffarmen Verbindungen, die den mineralischen Rückstand enthalten, oder Zentrifugieren, erforderlich. Die Temperatur der Vergasungszone liegt im Bereich von 2200 bis 3500 °F (1204 bis 1982 °C), in welchem alle mineralischen Substanzen aus der Verflüssigungszone geschmolzen werden, um eine Schmelzschlacke zu bilden, die abgekühlt und als Strom verfestigter Schlacke aus der Vergasungszone entfernt wird.

Der Einsatz einer Vakuumturmdestillationseinheit beim vorliegenden Verfahren gewährleistet die Trennung der gesamten normalerweise flüssigen Kohle und der Kohlenwasserstoffgase von der normalerweise festen, gelösten Kohle von 850 °F+ (454 °C+) vor der Einführung der normalerweise festen, gelösten Kohle in die Vergaserzone. Die Einführung flüssiger Kohle in die partielle Oxydationsvergaserzone würde Verschwendung auf Grund des verhältnismäßig hohen

214036

- 9 -

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

Wasserstoffbedarfs sein, der zur Erzeugung dieses Premiumbrennstoffs erforderlich ist, mit der damit verbundenen Verringerung des Verfahrenswirkungsgrades. Dagegen ist normalerweise feste, gelöste Kohle die Kohlefraktion mit dem niedrigsten Wasserstoffgehalt, wodurch es die optimale Kohlefraktion zur Einführung in die Vergasungszone ist.

Der mineralische Rückstand, der aus der Verflüssigungszone gewonnen wird, stellt einen Katalysator für die Lösung und selektive Hydrierung und Hydrocrackung der gelösten Kohle in gewünschte Erzeugnisse dar. Die Rückführung des mineralischen Rückstandes zur Erhöhung seiner Konzentration in der Verflüssigungszone führt zu einer Erhöhung der Rate der selektiven Hydrocrackung der gelösten Kohle in die gewünschten Erzeugnisse, wodurch sich die erforderliche Verweilzeit des Schlammes in der Auflösungszone verkürzt und die erforderliche Größe der Auflösungszone verringert. Die verkürzte Verweilzeit in Anwesenheit eines erhöhten mineralischen Rückstandes erhöht die Kohleumwandlung und verringert die Menge an gebildeten unerwünschten Produkten, wie normalerweise fester, gelöster Kohle und Kohlenwasserstoffgasen. Der mineralische Rückstand befindet sich in dem aus der Auflösungszone ausfließenden Schlamm in Form sehr kleiner Teilchen von etwa 1 bis 20 Mikrometer Größe in Suspension, und auf Grund der geringen Größe der Teilchen erhöht sich deren katalytische Aktivität durch die vergrößerte wirksame Außenfläche. Der mineralische Rückstand wird normalerweise mit der Destillatflüssigkeit und der normalerweise festen, gelösten Kohle im Schlamm zurückgeführt. Die rückgeführte Destillatflüssigkeit stellt Lösungsmittel für das Verfahren dar, und die rückgeführte, normalerweise feste, gelöste Kohle gibt dieser unerwünschten

214036

- 10 -

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

Produktfraktion eine weitere Möglichkeit zum Reagieren, während gleichzeitig die vorteilhafte Tendenz zur Verkürzung der Verweilzeit in der Auflösungsstufe besteht.

Die katalytische und andere Wirkungen auf Grund der Rückführung des mineralischen Restschlammes kann die Ausbeute an normalerweise fester, gelöster Kohle der Verflüssigungszone um etwa die Hälfte oder sogar noch mehr senken, was auf die selektive Hydrokrackung der gelösten Kohle zurückzuführen ist, und kann eine erhöhte Entfernung von Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff auslösen. Daher hat die Rückführung des mineralischen Rückstandes einen wesentlichen Einfluß auf den Wirkungsgrad eines Verflüssigungs-Vergasungskombinationsverfahrens. Ein gleiches Maß an Hydrokrackung kann nicht in befriedigender Weise dadurch erzielt werden, daß man die Auflösertemperatur über die in der Auflösungszone ablaufenden exothermen Reaktionen unbegrenzt ansteigen läßt, da es zu übermäßiger Koksbildung kommen würde und Selektivität und Wasserstoffverbrauch nachteilig beeinflusst würden.

Der Einsatz eines von außen zugeführten Katalysators im Verflüssigungsverfahren ist der Rückführung des mineralischen Rückstandes nicht gleichwertig, da sich durch die Einführung eines äußeren Katalysators die Verfahrenskosten erhöhen würden, und da das Verfahren komplizierter würde, was den Verfahrenswirkungsgrad gegenüber der Verwendung eines enthaltenen oder an Ort und Stelle befindlichen Katalysators verringert. Daher ist beim vorliegenden Verfahren der Zusatz eines äußeren Katalysators nicht erforderlich.

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

21 4036 - 11 -

Im Verfahren der vorliegenden Erfindung sind die Art und Weise der Kopplung von Verflüssigungs- und Vergasungszone und die Einführung eines Rückführungsstromes in die Verflüssigungszone stark voneinander abhängige Verfahrensmerkmale. Der Nettoertrag an normalerweise fester, gelöster Kohle von $850^{\circ}\text{F}+$ ($454^{\circ}\text{C}+$) aus der Verflüssigungszone stellt die vollständige kohlenwasserstoffhaltige Beschickung für die Vergasungszone dar. Die Vergasungszone erzeugt Wasserstoff und kann auch Brennstoff für das Kombinationsverfahren erzeugen. Die Menge an normalerweise fester, gelöster Kohle von $850^{\circ}\text{F}+$ ($454^{\circ}\text{C}+$) und an UOM, die in der Vergaserzone aus der Verflüssigungszone gebraucht wird, ist vom Bedarf an Verfahrenswasserstoff und -brennstoff abhängig. Der Bedarf an Verfahrenswasserstoff und -brennstoff beeinflusst daher die relative Rückführung an mineralischem Rückstand gegenüber der Beschickungsrate an Kohle in die Verflüssigungszone, da die Rückführungsrate an mineralischem Rückstand und an normalerweise fester, gelöster Kohle von $850^{\circ}\text{F}+$ ($454^{\circ}\text{C}+$) eine erhebliche Wirkung auf den Nettoertrag an normalerweise fester, gelöster Kohle von $850^{\circ}\text{F}+$ ($454^{\circ}\text{C}+$) hat, die aus der Verflüssigungszone zur Einführung in die Vergasungszone gewonnen wird. Da der rückgeführte mineralische Rückstand einen Katalysator für die Umwandlung der gelösten Kohle darstellt und die Rückführung der normalerweise festen, gelösten Kohle deren weitere Umwandlung ermöglicht, ist der Nettoertrag an normalerweise fester, gelöster Kohle und UOM, welcher die gesamte Beschickung an kohlenwasserstoffhaltigem Material für die Vergasungszone darstellt, zu einem großen Teil von der Rückführungsrate des mineralischen Rückstandes abhängig.

Die Tatsache, daß sich der Nettoertrag an normalerweise fester, gelöster Kohle und die Rückführungsrate an normalerweise fester, gelöster Kohle mit in Suspension befindlichem mineralischen Rückstand gegenseitig bestimmen, ist es, auf die die ungewöhnliche Beziehung von Produktselektivität und Verweilzeit, welche in der Abb. 1 gezeigt wird, zurückzuführen ist, wobei die Abb. 1 ein Verfahren zeigt, bei dem diese gegenseitige Wechselwirkung fehlt. Daher ist der erhöhte Anteil an Destillatflüssigkeit von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) gegenüber dem an normalerweise fester, gelöster Kohle von 850 °F+ (454 °C+) dieses Verfahrens nur in einem Verfahren von kritischer Bedeutung, bei dem die gesamte, normalerweise feste, gelöste Kohle von 850 °F+ (454 °C+) und die in Suspension befindlichen Rückstände, die aus der Verflüssigungszone gewonnen wurden, entweder rückgeführt oder in die Vergasungszone eingeführt werden, um die gesamte kohlenwasserstoffhaltige Beschickung der Vergasungszone zu bilden.

Das Verfahren dieser Erfindung unterliegt einer Beschränkung, welche die gegenseitige Wechselwirkung der verschiedenen Verfahrensbedingungen wesentlich steigert. Da der den mineralischen Rückstand enthaltende Rückführungsstrom mit dem Rohkohle enthaltenden Beschickungsschlamm gemischt wird, ist es notwendig, den Feststoffgesamtgehalt im Beschickungsschlamm beim Höchstwert oder in der Nähe dieses Wertes zu beschränken. Der Gesamtfeststoffgehalt darf diesen Beschränkungswert wegen der Pumpfähigkeit nicht übersteigen. Andererseits ist es wichtig, den Gesamtfeststoffgehalt beim Höchstwert des Gesamtfeststoffgehaltes oder in dessen Nähe zu halten, so daß im Verfahren der Nutzen der größtmöglichen Menge an rückgeführtem mineralischen Rückstand gewährleistet

214036

- 13 -

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

ist, während gleichzeitig eine sinnvolle Kohlebeschickungsrate erhalten bleibt. Bei dieser Beschränkung des Gesamtfeststoffgehaltes bedingt jede Steigerung der Rückführungsrate an mineralischem Rückstand eine Senkung der Kohlebeschickungsrate und umgekehrt.

Gemäß der vorliegenden Erfindung sind Verflüssigungs- und Vergasungsvorgang so miteinander gekoppelt, daß ein sehr wirksamer Betrieb erreicht wird. Auch wenn ein Verflüssigungsverfahren mit einem höheren Wärmewirkungsgrad als ein Vergasungsverfahren bei mäßigen Erträgen an normalerweise fester, gelöster Kohle arbeitet, in der US-Patentanmeldung 905 299, vom 12. Mai 1978, auf die hier Bezug genommen wird, wird berichtet, daß der Wirkungsgrad eines Kohleverflüssigungs-Vergasungskombinationsverfahrens erhöht wird, wenn das in der Vergasungszone erzeugte Synthesegas nicht nur den gesamten Wasserstoffbedarf der Verflüssigungszone liefert, sondern wenigstens auch 5 bis 10 % und bis zu 100 % des gesamten Energiebedarfs des Verfahrens auf Wärmebasis liefert durch die direkte Verbrennung des Synthesegases oder eines davon abgeleiteten, an Kohlenmonoxid reichen Stromes innerhalb des Verfahrens. Zum Energiegesamtbedarf des Verfahrens gehört die elektrische oder andere gekaufte Energie, nicht aber die in der Vergasungszone erzeugte Wärme, da die exotherme Vergaserwärme als Reaktionswärme betrachtet wird. Es ist überraschend, daß der Verfahrenswirkungsgrad durch eine begrenzte Steigerung der Menge an normalerweise fester, gelöster Kohle, die vergast wird, vergrößert werden kann, nicht durch eine weitere Umwandlung der genannten Kohle innerhalb der Verflüssigungszone, da bekannt ist, daß die Kohlevergasung im Vergleich zur Kohleverflüssigung die weniger wirksame Methode der Kohleumwand-

214036

- 14 -

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

lung ist. Man könnte erwarten, daß durch das Hinzufügen einer zusätzlichen Belastung für die Vergasungszone durch die Forderung, neben dem Verfahrenswasserstoff auch die Verfahrensenergie zu erzeugen, der Wirkungsgrad des Kombinationsverfahrens verringert wird. Außerdem könnte man erwarten, daß es ineffektiv ist, einer Vergasungszone eine Kohle zuzuführen, die bereits einer Hydrierung gegenüber Rohkohle unterzogen wurde, da die Reaktion in der Vergasungszone eine Oxydationsreaktion ist. Trotz dieser Feststellungen berichtet die oben genannte US-Patentanmeldung 905 299 vom 12. Mai 1978, daß der Wärmewirkungsgrad eines Verflüssigungs-Vergasungskombinationsverfahrens erhöht wird, wenn die Vergasungszone eine signifikante Menge des Verfahrensbrennstoffs in Form entweder von Synthesegas oder eines von Synthesegas abgeleiteten, an Kohlenmonoxid reichen Stromes sowie den Verfahrenswasserstoff erzeugt. Die oben genannte Patentanmeldung gibt an, daß ein hoher Wärmewirkungsgrad erzielt wurde, wenn auf der Grundlage des Verbrennungswertes das gesamte oder wenigstens 60 % des Synthesegases, das über die zur Herstellung des Verfahrenswasserstoffs benötigte Menge hinaus da ist, entweder als Synthesegas oder als ein von Synthesegas abgeleiteter, an Kohlenmonoxid reicher Strom als Brennstoff innerhalb des Verbrennungsprozesses, ohne Hydrierung oder einen anderen Umwandlungsschritt, genutzt wird. Bei dem geschilderten System wird das gesamte oder der größte Teil des erzeugten Synthesegases im Verfahren, sowohl als Reaktionsmittel als auch als Brennstoff, ohne Umwandlung in einen anderen Brennstoff wie Methan oder Methanol verbraucht. Das Synthesegas kann einer Säuregasentfernung oder einer Behandlung zur Trennung des CO von H₂ vor der Verwendung unterzogen werden.

214036

- 15 -

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

Daß Vergasungsvorrichtungen im allgemeinen nicht in der Lage sind, den gesamten ihnen zugeführten kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoff zu oxydieren und ein Teil davon unvermeidlich als Koks in der entfernten Schlacke verlorengeht, besteht die Tendenz, daß Vergasungsvorrichtungen bei einem kohlenwasserstoffhaltigen Material in flüssigem Zustand mit einem höheren Wirkungsgrad arbeiten als bei einer festen, kohlenstoffhaltigen Beschickung wie Koks. Da Koks ein fester, minderwertiger Kohlenwasserstoff ist, kann er nicht mit einer annähernd 100%igen Effektivität verbrannt werden wie flüssiges kohlenwasserstoffhaltiges Beschickungsmaterial, so daß in der Schmelzschlacke, die in der Vergasungsvorrichtung gebildet wird, mehr verlorengeht als bei flüssigem Beschickungsmaterial für die Vergasungsvorrichtung, was einen unnötigen Verlust an kohlenstoffhaltigem Material aus dem System bedeuten würde. Deshalb würde eine Verkokungsanlage, die zwischen Auflösungs- und Vergasungszone eingefügt wird, den Wirkungsgrad des Kombinationsverfahrens verringern. Der gesamte Ertrag an Koks (ausgenommen UOM) liegt beim vorliegenden Verfahren weit unter einem Gewichtsprozent, und er beträgt in der Regel weniger als ein Zehntel Gewichtsprozent, ausgehend von der trockenen Beschickungskohle. Ganz gleich, mit welchem Beschickungsmaterial für die Vergasungszone gearbeitet wird, die Oxydation dieses Materials wird mit höheren Vergasungstemperaturen vergrößert. Es sind daher höhere Vergasertemperaturen erforderlich, um einen hohen Verfahrenswirkungsgrad zu erzielen. Die Vergaserhöchsttemperaturen liegen bei dieser Erfindung im Bereich von 2200 bis 3600 °F (1204 bis 1982 °C) generell, vorzugsweise zwischen 2300 und 3200 °F (1260 und 1760 °C) und ganz speziell zwischen 2400 oder 2500 und 3200 °F (1316 oder 1760 °C).

214036

- 16 -

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

Obwohl der VFB-Schlamm, der in die Vergasungszone eingeführt wird, im wesentlichen wasserfrei ist, werden in die Vergaserzone kontrollierte Mengen an Wasser oder Dampf eingeführt, um durch eine endotherme Reaktion zwischen Wasser und dem kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsmaterial CO und H_2 zu erzeugen. Bei dieser Reaktion wird Wärme verbraucht, während die Reaktion des kohlenstoffhaltigen Beschickungsmaterials mit Sauerstoff zur Erzeugung von CO Wärme erzeugt. Bei diesem Vergasungsverfahren, bei dem das einzige gewünschte Verfahrensprodukt H_2 ist, wie beispielsweise dann, wenn eine Verschiebereaktion, eine Methanisierungsreaktion oder eine Methanolumwandlungsreaktion auf die Vergasungsstufe folgt, wäre die Einführung einer großen Wassermenge vorteilhaft. Beim Verfahren dieser Erfindung dagegen, bei welchem eine beachtliche Menge an Synthesegas, wie oben erklärt wurde, vorteilhaft direkt als Verfahrensbrennstoff genutzt werden kann, ist die Erzeugung von Wasserstoff im Vergleich zur Erzeugung von CO von verschwindend geringem Nutzen, da H_2 und CO etwa die gleiche Verbrennungswärme haben. Obwohl die höheren Vergasertemperaturen dieser Erfindung die annähernd vollständige Oxydation des kohlenstoffhaltigen Beschickungsmaterials vorteilhaft beeinflussen, begünstigt das Produktgleichgewicht bei diesen hohen Vergasertemperaturen ein Synthesegasprodukt mit einem Molverhältnis von H_2 zu CO von weniger als ein, sogar von weniger als 0,8 oder 0,9 oder sogar von weniger als 0,6 oder 0,7. Wie jedoch oben erklärt wurde, ist dieses Gleichgewicht beim Verfahren dieser Erfindung nicht von Nachteil, da Kohlenmonoxid als ein Verfahrensbrennstoff eingesetzt werden kann.

214036

- 17 -

20.12.1979

AD C 10 G/214 036

55 699/12

Das gesamte Rohkohlebeschickungsmaterial für das Kombinationsverfahren wird pulverisiert, getrocknet und mit heißem, lösungsmittelhaltigen Rückführungsschlamm gemischt. Der Rückführungsschlamm ist im allgemeinen erheblich dünner als der Schlamm, der der Vergaserzone zugeführt wird, da er im allgemeinen nicht vakuumdestilliert wird und eine beachtliche Menge an Destillatflüssigkeit von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) enthält, die eine Lösungsmittelfunktion ausübt. Auf Gewichtsbasis werden eins zu vier Teile, vorzugsweise 1,5 zu 2,5 Teile des Rückführungsschlammes für ein Teil Rohkohle eingesetzt. Der rückgeführte Schlamm, Wasserstoff und Rohkohle werden durch eine beheizte, rohrförmige Vorwärmzone geleitet und dann in eine Reaktor- oder Auflöserzone eingeführt. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Rohkohle liegt im Bereich von 20 000 zu 80 000 SCF je Tonne (0,62 bis 2,48 m³/kg) und vorzugsweise zwischen 30 000 und 60 000 SCF je Tonne (0,93 und 1,68 m³/kg).

In der Vorwärmstufe erhöht sich die Temperatur der Reaktionsmittel allmählich, so daß die Austrittstemperatur aus dem Vorwärmer im Bereich von 680 zu 820 °F (360 zu 438 °C), vorzugsweise von etwa 700 bis 760 °F (371 bis 404 °C), liegt. Die Kohle wird bei dieser Temperatur teilweise aufgelöst, und es beginnen die exothermen Hydrier- und Hydrocrackoperationen. Die durch diese exothermen Reaktionen in der Auflösungszone erzeugte Wärme, die rückgemischt wird und eine verhältnismäßig einheitliche Temperatur ergibt, erhöht die Temperatur der Reaktionsmittel weiter auf einen Bereich von 800 bis 900 °F (427 bis 482 °C), vorzugsweise von 840 bis 870 °F (449 bis 466 °C). Die Verweilzeit in der Auflösungszone

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

ist länger als die in der Vorwärmstufe. Die Temperatur in der Auflösungszone ist um wenigstens 20, 50, 100 oder sogar 200 °F (11,1, 27,1, 55,5 oder sogar 111,1 °C) höher als die Austrittstemperatur aus dem Vorwärmer. Der Wasserstoffdruck in der Vorwärm- und in der Auflöserstufe liegt im Bereich von 1000 bis 4000 Pfund je Zoll² (70 bis 280 kg/cm²), und beträgt vorzugsweise 1500 bis 2500 Pfund/Zoll² (105 bis 175 kg/cm²). Der Wasserstoff wird dem Schlamm an einer oder an mehreren Stellen zugesetzt. Zumindest ein Teil des Wasserstoffs wird dem Schlamm vor dem Eintritt in den Vorwärmer zugeführt. Zusätzlicher Wasserstoff kann zwischen dem Vorwärmer und der Auflösungsstufe und/oder als Abschreckwasserstoff in der Auflösungsstufe selbst zugesetzt werden. Abschreckwasserstoff wird an verschiedenen Stellen eingespritzt, wenn das in der Auflösungsstufe notwendig ist, um die Reaktionstemperatur bei einem Wert zu halten, bei dem signifikante Verkokungsreaktionen vermieden werden.

Die Abbildungen 1 und 2 sind grafische Darstellungen, welche die vorliegende Erfindung veranschaulichen. Abb. 1 stellt ein Kohleverflüssigungsverfahren dar, das nicht mit einer Vergasungsanlage gekoppelt ist. Die Abb. 2 stellt ein gekoppeltes Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahren nach dieser Erfindung dar. Diese Zahlen stellen die Verweilzeit des Schlammes in der Auflösungsstufe ins Verhältnis zum gewichtsprozentualen Ertrag an Destillatflüssigkeit von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) und zum gewichtsprozentualen Ertrag an normalerweise fester, gelöster Kohle von 850 °F+ (454 °C+), ausgehend von der trockenen Beschickungskohle. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen auch die gewichtsprozentualen Erträge an C₁- bis C₄-Gasen, C₅- bis 450 °F- (232 °C-) Naphtha, unlöslichen organischen Substanzen bei unter-

schiedlichen Verweilzeiten und den Gewichtsprozentsatz an verbrauchtem Wasserstoff, ausgehend von der Beschickungskohle. Die in den Abbildungen 1 und 2 gezeigten Erträge sind auf Gewichtsbasis Nettoerträge der Verflüssigungszone, ausgehend von feuchtigkeitsfreier Beschickungskohle, die nach Entfernung des gesamten Rückführungsmaterials aus dem aus der Verflüssigungszone abgehenden Strom gewonnen wurden. Die Auflösungsstufe bei den Verfahren der Abbildungen 1 und 2 arbeitete jeweils bei einer Temperatur von 860 °F (460 °C) und bei einem Wasserstoffdruck von 1700 Pfd./Zoll² (119 kg/cm²), wobei die Verweilzeit in der Auflöserzone die einzige Verfahrensbedingung war, die uneingeschränkt variiert wurde. Die ^{Verfahren} in den Abbildungen 1 und 2 veranschaulichten die Einhaltung der Beschränkung des Feststoffgesamtgehaltes des Beschickungsschlammes bei 50 Gew.-%, einschließlich Beschickungsrohkohle und rückgeführten mineralischen Restschlamm. Dieser Feststoffgesamtgehalt liegt dicht an der Obergrenze der Pumpfähigkeit des Beschickungsschlammes.

Im Verfahren der Abb. 1 ist die Feststoffkonzentration des Beschickungsschlammes mit 30 Gew.-% Beschickungskohle und 20 Gew.-% rückgeführten Feststoffen festgelegt. Das Verhältnis von Beschickungskohle zu rückgeführten Feststoffen kann beim Verfahren der Abb. 1 konstant gehalten werden, weil bei diesem Verfahren der Verflüssigungsvorgang nicht mit einem Vergasungsvorgang gekoppelt ist, d. h., die VTB werden nicht einer Vergasungsanlage zugeführt. Im Verfahren der Abb. 2 wird zwar auch der Feststoffgesamtgehalt des Beschickungsschlammes mit 50 Gew.-% konstant gehalten, aber die Anteile an Kohle und rückgeführten Feststoffen im Beschickungsschlamm variieren, da die Verflüssigungszone mit

einer Vergasungsanlage gekoppelt ist, zu der ein Verschiebe-reaktor für die Erzeugung des Verfahrenswasserstoffes gehört, und zwar auf eine Art und Weise, bei welcher die aus der Auflösungsstufe ausfließenden Feststoffe der Vergasungs-anlage (als VTB) in genau der Menge zugeführt werden, welche es der Vergasungsstufe ermöglicht, den Wasserstoff-gesamtbedarf der Verflüssigungszone zu liefern. Im System der Abb. 2 werden sowohl die Menge des für die Rückführung zur Verfügung stehenden feststoffhaltigen Schlammes als auch das Verhältnis von Beschickungskohle zu rückgeführten Feststoffen bestimmt durch die Menge an feststoffhaltigem Schlamm, die in der Vergasungsstufe gebraucht wird.

Abb. 1 zeigt, daß, wenn Verflüssigungs- und Vergasungszone nicht miteinander verbunden sind, der Verflüssigungszone aber ein Produktrückführungsstrom zugeführt wird, der Ertrag an Destillatflüssigkeit von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) konstant bei etwa 27 Gew.-%, ausgehend von der Beschickungs-kohle, liegt, wenn die Verweilzeit über dem gezeigten Zeit-raum verlängert wird, während der Ertrag an fester, ent-aschter Kohle von 850 °F+ (454 °C+) mit verlängerten Ver-weilzeiten abnimmt. Abb. 1 zeigt, daß der Ertrag an Destillatflüssigkeit der bevorzugten Produktfraktion nicht über 27 Gew.-% erhöht werden kann, ungeachtet der Verweil-zeit. Abb. 1 zeigt weiter, daß der Ertrag an flüssiger Kohle von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) der bevorzugten Produktfraktion um mindestens 50 % größer ist als der Ertrag an fester, entaschter Kohle bei Verweilzeiten in der Auflösungsstufe von 1,15 oder mehr Stunden. Die ge-strichelte senkrechte Linie der Abb. 1 zeigt, daß bei einer Verweilzeit von 1,15 Stunden der Ertrag an fester, entaschter Kohle etwa 18 Gew.-% und der Ertrag an Destillat-

214036

- 21 -

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

öl etwa 27 Gew.-% beträgt, d. h. um etwa 50 % höher. Der Ertragsvorteil von 50 % an flüssiger Kohle gegenüber normalerweise fester, gelöster Kohle verringert sich bei Verweilzeiten unter 1,15 Stunden und erhöht sich bei Verweilzeiten über 1,15 und unter etwa 1,5 Stunden.

Es wird nun auf die Abb. 2 Bezug genommen, welche ein Verfahren veranschaulicht, bei dem eine Verflüssigungszone mit einer Vergasungsanlage gekoppelt ist und bei welcher die Verflüssigungszone einen Produktrückführungsstrom aufnimmt, wobei die gestrichelte senkrechte Linie zeigt, daß ein Ertragsvorteil von 50 % bei flüssiger Kohle gegenüber der normalerweise festen, gelösten Kohle erreicht wird bei einer Verweilzeit in der Auflösungsstufe von 1,4 Stunden. Bei einer Verweilzeit in der Auflösungsstufe von 1,4 Stunden beträgt der Ertrag an normalerweise fester, gelöster Kohle etwa 17,5 Gew.-%, während der Ertrag an flüssiger Kohle bei etwa 26,25 Gew.-% liegt. Der gleiche Ertragsvorteil zugunsten der Destillatflüssigkeit wird im ungekoppelten System bei der kürzeren Verweilzeit von 1,15 Stunden erzielt. Es besteht daher ein relativer Nachteil in Begriffen der Größe der Auflösungsstufe, der nicht durch eine geringere Größe der Vergasungsanlage ausgeglichen werden kann, wenn ein gekoppeltes Verflüssigungs-Vergasungsverfahren durchgeführt wird, falls nicht der Ertragsvorteil bei flüssiger Kohle gegenüber dem an normalerweise fester, gelöster Kohle erheblich ist, d. h. wenigstens 35, 40 oder 50 Gew.-% oder mehr beträgt. Dieser relative Nachteil des gekoppelten Systems vergrößert sich mit der Verlängerung der Verweilzeit in der Auflösungsstufe, da im gekoppelten System der Ertragsvorteil an flüssiger Kohle gegenüber normalerweise fester, gelöster Kohle fortschreitend abnimmt,

wenn die Verweilzeiten fortschreitend länger werden. Im Gegensatz dazu zeigt die Abb. 1, daß in einem ungekoppelten System der Ertragsvorteil an flüssiger Kohle gegenüber normalerweise fester, gelöster Kohle fortschreitend größer wird bei einer Verlängerung der Verweilzeit auf Werte über 1,15 Stunden und unter etwa 1,5 Stunden.

Es wird festgestellt, daß der Ertrag an flüssiger Kohle und der Ertrag an normalerweise fester, gelöster Kohle an der gestrichelten senkrechten Linie der Abb. 2 jeweils sehr eng den entsprechenden Erträgen an dem jeweiligen Produkt an der gestrichelten Linie der Abb. 1 entspricht. Von besonderer Bedeutung für die Verfahrensbedingungen an der gestrichelten senkrechten Linie der Abb. 2 ist jedoch, daß eine signifikante Verkürzung der Verweilzeit in der Auflösungsstufe den Ertrag an flüssiger Kohle von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) auf einen Wert über den Ertrag an flüssiger Kohle von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) steigert, der im Verfahren der Abb. 1, ungeachtet der Verweilzeit in der Auflösungsstufe, erreicht werden kann. Signifikant dabei ist, daß es eine Verkürzung, nicht eine Verlängerung der Verweilzeit unter der Verfahrensbedingung, die durch die gestrichelte senkrechte Linie der Abb. 2 dargestellt wird, ist, welche den Ertrag an der flüssigen Kohlefraktion von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) über den Höchstwert steigert, der, ungeachtet der Verweilzeit in der Auflösungsstufe, beim Verfahren der Abb. 1 erreicht werden kann (d. h. etwa 27 Gew.-%, vorzugsweise über 28, 29 oder 30 Gew.-%). Es wird festgestellt, daß der extrapolierte Ertrag an flüssiger Kohle von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C), der in der Tabelle I der oben genannten Literaturangabe gegeben wird, nur etwa 25,65 beträgt, was unter den 27 Gew.-%

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

214036 - 23 -

Ertrag an dieser Fraktion liegt, die im ungekoppelten Verflüssigungsverfahren der Abb. 1 erreicht werden.

Das Ergebnis der Abb. 2, daß beim gekoppelten Verflüssigungs-Vergasungssystem der Ertragsvorteil zugunsten der Destillatflüssigkeit gegenüber normalerweise fester, gelöster Kohle über 50 % ansteigt, wenn die Verweilzeit in der Auflösungsstufe unter 1,4 Stunden gesenkt wird, ist nicht nur überraschend, sondern ist dem Ergebnis der Abb. 1 diametral entgegengesetzt, bei welchem der 50%ige Ertragsvorteil an Destillatflüssigkeit fortschreitend abnimmt, wenn die Verweilzeiten unter 1,15 Stunden verkürzt werden. Abb. 2 zeigt, daß der Vorteil dieser Erfindung in Begriffen sowohl der geringeren Größe der Auflösungsstufe als auch des verminderten Wasserstoffverbrauchs fortschreitend ansteigt, wenn die Verweilzeit in der Auflösungsstufe unter 1, unter 0,8 oder sogar unter etwa 0,5 Stunden oder weniger verkürzt wird.

Es ist ein wichtiges Ergebnis der Abb. 2, daß fortschreitend größer werdende Verhältnisse von flüssiger Kohle zu normalerweise fester, gelöster Kohle begleitet sind von einem fortschreitend geringer werdenden Wasserstoffverbrauch, was auf eine geringere erforderliche Größe der Vergasungsstufe hinweist. Das ist überraschend, und der Grund dafür ist, wie oben festgestellt wurde, daß bei diesem Kombinationsverfahren der Selektivitätsvorteil speziell auf den Ertrag an Destillatflüssigkeit gerichtet ist. Abb. 2 zeigt, daß die Zunahme des Ertrages an flüssiger Kohle nicht nur begleitet ist durch einen Rückgang im Ertrag an fester, entaschter Kohle, sondern unerwarteterweise auch begleitet ist von einem Rückgang im Ertrag an Naphtha und gasförmigen

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

Kohlenwasserstoffen. Daher nimmt unerwarteterweise der Ertrag an flüssiger Kohle fortschreitend zu, während der Ertrag an allen anderen Produkten, einschließlich sowohl der Produkte mit höherem als auch der mit niedrigerem Siedebereich, abnimmt.

Das Verfahren der oben genannten Literaturangabe sieht die Kopplung von Verflüssigungs- und Vergasungsvorgängen vor, um ein wasserstoffausgewogenes System zu schaffen. Tabelle I dieser Literaturangabe enthält die einzigen, in der Literaturangabe verzeichneten Angaben über den aus der Auflösungsstufe abgehenden Strom. Extrapoliert man diese Daten, kann man feststellen, daß im Verfahren der Literaturangabe der Ertrag an Destillatöl von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) nur um etwa 27 Gew.-% größer ist als der Ertrag an fester, entaschter Kohle von 850 °F+ (454 °C+). Die hier gezeigte Abb. 2 stellt dar, daß beim gekoppelten System dieser Erfindung ein Ertragsvorteil an flüssiger Kohle von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) gegenüber normalerweise fester, gelöster Kohle von 850 °F+ (454 °C+) von 27 Gew.-% eine Verweilzeit in der Auflöserstufe von annähernd 1,9 Stunden verlangt, wodurch ein etwa um ein Drittel größerer Auflöserbereich gebraucht würde, als die erforderliche Größe des Auflöserbereiches bei einem erstrebenswerteren Ertragsvorteil von 50 % beträgt. Abb. 2 zeigt, daß Senkungen in der Verweilzeit in der Auflösungsstufe erreicht werden, wenn der Ertragsvorteil an flüssiger Kohle von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) gegenüber normalerweise fester, gelöster Kohle von mehr als 850 °F (454 °C) Siedebereich über 27 Gew.-% auf wenigstens 60, 70 oder 80 oder sogar 100 Gew.-% oder mehr ansteigt.

Der Grund für diese überraschende Wirkung der Verweilzeit auf die relativen Erträge an flüssiger Kohle und normalerweise fester, gelöster Kohle beim gekoppelten Kohleverflüssigungs-Vergasungssystem dieser Erfindung wurde festgestellt. Diese Entdeckung wird teilweise in der Abb. 2 veranschaulicht, welche die Konzentration an trockener Kohle bzw. die Konzentration an rückgeführten Feststoffen (rückgeführter mineralischer Rückstand) im Beschickungsschlamm bei drei verschiedenen Verweilzeiten in der Auflösungsstufe des gekoppelten Systems zeigt, bei dem eine Beschränkung des Feststoffgesamtgehaltes für den Beschickungsschlamm von 50 Gew.-% besteht. Wie in der Abb. 2 gezeigt wird, sind kürzer werdende Verweilzeiten in der Auflösungsstufe begleitet durch eine Zunahme der Konzentration an rückgeführten Feststoffen und eine Abnahme der Konzentration an trockener Kohle im Beschickungsschlamm, was auf die vorteilhafte Wirkung eines hohen Wertes an rückgeführten Feststoffen hinweist. Diese Entdeckung wird weiter durch die Abb. 3 veranschaulicht, welche Daten zeigt, die sich auf ein gekoppeltes Verflüssigungs-Vergasungssystem im Wasserstoffgleichgewicht beziehen und bei dem eine Produktrückführung in einem Beschickungsschlammischttank mit einer Beschränkung des Feststoffgesamtgehaltes erfolgt. Abb. 3 zeigt, daß unter den Beschränkungen eines solchen Systems eine Senkung der Verweilzeit in der Auflösungsstufe einen erhöhten Ertrag an flüssiger Kohle hervorbringt, da eine höhere Konzentration des rückgeführten mineralischen Rückstandes im Beschickungsschlamm geschaffen wird, die der angegebenen Senkung der KohleKonzentration bei einem konstanten Feststoffgesamtgehalt eigen ist. Die Zahlen im Inneren der Abb. 3 zeigen die Erträge an Destillatflüssigkeit von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C), die bei

214036

- 26 -

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

verschiedenen Verweilzeiten bei zwei Beschränkungswerten des Feststoffgehaltes an Beschickungskohle und rückgeführtem Material (50 und 45 Gew.-%) im Beschickungsschlamm erzielt wurden. Abb. 3 zeigt, daß der Ertrag an Destillatflüssigkeit bei jedem der beiden Beschränkungswerte des Feststoffgesamtgehaltes bei einer Verkürzung der Verweilzeiten in der Auflösungsstufe zunimmt. Da Abb. 3 überraschenderweise zeigt, daß in dem solcher Art beschränkten System die Zunahme des Ertrags an Destillatflüssigkeit begleitet ist durch eine verringerte Konzentration der Rohkohle im Beschickungsschlamm und da der Feststoffgesamtgehalt im Beschickungsschlamm längs jeder der beiden Linien in der Abb. 3 konstant gehalten wird, zeigt die Abb. 3 eindeutig, daß die Zunahme im Ertrag an flüssiger Kohle herbeigeführt wurde durch die Vergrößerung des Verhältnisses von rückgeführtem mineralischen Feststoffen zur Rohkohle im Beschickungsschlamm.

Die Ergebnisse der Abbildungen 2 und 3 werden in den Abbildungen 4, 5 und 6 weitergeführt. Abb. 4 zeigt die Wirkung einer Zunahme der Konzentration an Rohkohle im Beschickungsschlamm auf den Ertrag an flüssiger Kohle bei einer konstanten Konzentration des Rückführungsschlammes. Abb. 5 zeigt die Wirkung einer Zunahme der Konzentration an rückgeführtem mineralischen Rückstand im Beschickungsschlamm auf den Ertrag an Destillatflüssigkeit bei einer konstanten Konzentration an Beschickungsrohkohle. Abb. 6 schließlich zeigt die Wirkung von Veränderungen in der Konzentration von Rohkohle im Beschickungsschlamm, wenn die Rohkohle in einem Beschickungsschlamm enthalten ist, in welchem die Gesamtkonzentration an Beschickungskohle plus rückgeführten Feststoffen konstant bleibt.

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

214036 - 27 -

Ein Vergleich der Abbildungen 4 und 5 zeigt, daß eine Steigerung der Konzentration an Beschickungskohle und der Konzentration an Rückführungsschlamm im Beschickungsschlamm jeweils dazu tendieren, den Ertrag an Destillatflüssigkeit zu steigern, daß aber die Wirkung einer Veränderung in der Konzentration des Rückführungsschlammes auf den Ertrag an Destillatflüssigkeit etwa das Dreifache der Wirkung einer Veränderung in der Konzentration an Beschickungskohle ausmacht. Abb. 6 kombiniert die Daten der Abbildungen 4 und 5 und zeigt, daß jede Erhöhung in der Konzentration an Beschickungskohle, die zu Lasten der rückgeführten Feststoffe erfolgt, d. h. also bei Beachtung der Beschränkung des Feststoffgesamtgehaltes, tatsächlich eine negative Wirkung auf den Ertrag an Destillatflüssigkeit hat.

Ein Schema zur Durchführung des Kombinationsverfahrens dieser Erfindung wird in der Abb. 7 gezeigt. Getrocknete und pulverisierte Rohkohle, welche die gesamte Rohkohlebeschickung für das Verfahren darstellt, wird durch die Leitung 10 einem Schlammischtank 12 zugeführt, wo sie mit heißem, lösungsmittelhaltigem Rückführungsschlamm aus dem Verfahren über die Leitung 14 gemischt wird. Das lösungsmittelhaltige Rückführungsschlammgemisch (im Bereich von 1,5 bis 2,5 Gewichtsteilen Schlamm zu einem Teil Kohle) in der Leitung 16 wird bei einem beschränkten Feststoffgesamtgehalt von etwa 50 bis 55 Gew.-% konstant gehalten und wird mittels einer Kolbenpumpe 18 gepumpt und mit rückgeführtem Wasserstoff gemischt, der durch die Leitung 20 eingeführt wird, sowie mit Ergänzungswasserstoff, der durch die Leitung 92 vor dem Durchgang durch den rohrförmigen Vorwärmofen 22 eingeführt wird, aus welchem es durch die Leitung 24 zur Auflösungsstufe 26 abgeleitet wird.

214036

- 28 -

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

Das Verhältnis von Wasserstoff zu Beschickungskohle beträgt etwa 40 000 SCF/Tonnen ($1,24 \text{ m}^3/\text{kg}$).

Die Temperatur der Reaktionsmittel beim Austritt aus dem Vorwärmer beträgt etwa 700 bis 760 °F (371 bis 404 °C). Bei dieser Temperatur wird die Kohle in dem Rückführungs-lösungsmittel teilweise aufgelöst, und es beginnen gerade die exothermen Hydrier- und Hydrocrackreaktionen. Während die Temperatur über die Länge des Vorwärmrohres allmählich zunimmt, hat die Auflösungsstufe eine im wesentlichen einheitliche Temperatur, und die durch die Hydrocrackreaktionen erzeugte Wärme erhöht die Temperatur der Reaktionsmittel in der Auflöserstufe auf einen Bereich von 840 bis 870 °F (449 bis 466 °C). Eine Wasserstoffabschreckung, die über die Leitung 28 erfolgt, wird an verschiedenen Stellen in die Auflösungsstufe eingeführt, um die Reaktionstemperatur zu regulieren und die Auswirkungen der exothermen Reaktionen zu verringern.

Der aus der Auflösungsstufe abgehende Strom gelangt durch die Leitung 29 zum Dampf-Flüssigkeitsseparatorsystem 30. Der heiße, obenliegende Dampfstrom aus diesen Separatoren wird in einer Reihe von Wärmeaustauschern und zusätzlichen Dampf-Flüssigkeitstrennstufen gekühlt und durch die Leitung 32 entfernt. Das flüssige Destillat aus diesen Separatoren gelangt durch die Leitung 34 zur Luftfraktionierverrichtung 36. Das nichtkondensierte Gas in der Leitung 32 besteht aus unreaktiertem Wasserstoff, Methan und anderen leichten Kohlenwasserstoffen plus H_2S und CO_2 und wird der Säuregas-entfernungseinheit 38 zur Entfernung von H_2S und CO_2 zugeführt. Das gewonnene Wasserstoffsulfid wird in elementarem Schwefel umgewandelt, der über die Leitung 40 aus dem Ver-

214036

- 29 -

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

fahren entfernt wird. Ein Teil des gereinigten Gases wird durch die Leitung 42 geführt zur weiteren Verarbeitung in der Kälteeinheit 44, um einen großen Teil des Methans und Äthans als Rohrleitungsgas, das durch die Leitung 46 fließt, zu entfernen, und um Propan und Butan als LPG, das durch die Leitung 48 fließt, zu entfernen. Das Rohrleitungsgas in der Leitung 46 und das LPG in der Leitung 48 stellen die Nettoerträge an diesen Stoffen aus dem Verfahren dar. Der gereinigte Wasserstoff (90 % rein) in der Leitung 50 wird mit dem restlichen Gas aus der Säuregasbehandlungsstufe in der Leitung 52 gemischt und bildet den Rückführungswasserstoff für das Verfahren.

Der flüssige Schlamm aus den Dampf-Flüssigkeitsseparatoren 30 gelangt durch die Leitung 56 und wird in zwei Hauptströme 58 und 60 aufgeteilt. Der Strom 58 besteht aus dem Rückführungsschlamm, der Lösungsmittel, normalerweise feste, gelöste Kohle und katalytischen mineralischen Rückstand enthält. Der nichtrückgeführte Teil dieses Schlammes gelangt durch die Leitung 60 in die Luftfraktioniervorrichtung 36, um die Verfahrenshauptprodukte zu trennen.

In der Fraktioniervorrichtung 36 wird das Schlammprodukt destilliert bei Luftdruck, um einen oberliegenden Naphthastrom durch die Leitung 62, einen mittleren Destillatstrom durch die Leitung 64 und einen unteren Strom durch die Leitung 66 zu entfernen. Das Naphtha im Strom 62 stellt den Nettoertrag an Naphtha aus dem Verfahren dar. Der untere Strom mit den Bodensätzen in der Leitung 66 gelangt zum Vakuumdestillationsturm 68. Die Temperatur der Beschickung für das Fraktioniersystem wird in der Regel ausreichend hoch gehalten, so daß ein zusätzliches Vorwärmen nicht

erforderlich ist, Anfahroperationen ausgenommen. Ein Gemisch aus Brennstofföl aus dem Luftturm in der Leitung 64 und dem mittleren Destillat, das aus dem Vakuumturm durch die Leitung 70 gewonnen wurde, bildet das Brennstoffölmhauptprodukt des Verfahrens und wird durch die Leitung 72 gewonnen. Der Strom in der Leitung 72 besteht aus dem flüssigen Produkt des Destillatbrennstoffs von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C), und ein Teil davon kann durch die Leitung 73 zurück zum Beschickungsschlammischtank 12 geführt werden, um die Feststoffkonzentration im Beschickungsschlamm und das Verhältnis von Kohle und Lösungsmittel zu regulieren. Durch den Rückführungsstrom 73 wird das Verfahren flexibel, da das Verhältnis von Lösungsmittel zu rückgeführtem Schlamm variiert werden kann, so daß dieses Verhältnis nicht durch das in der Leitung 58 herrschende Verhältnis für das Verfahren fixiert ist. Dadurch kann auch die Pumpfähigkeit des Schlammes verbessert werden. Der Teil des Stromes 72, der nicht durch die Leitung 73 zurückgeführt wird, stellt den Nettoertrag an Destillatflüssigkeit aus dem Verfahren dar.

Die Bodensätze aus dem Vakuumturm, die sich aus der gesamten nichtrückgeführten, normalerweise festen, gelösten Kohle, ungelösten organischen Substanzen und mineralischen Stoffen zusammensetzen, aber keinerlei Destillatflüssigkeit oder Kohlenwasserstoffgase enthalten, werden durch die Leitung 74 der partiellen Oxydationsvergaserzone 76 zugeführt. Da die Vergaserzone 76 einen kohlenwasserstoffhaltigen Beschickungsschlammstrom aufnehmen und verarbeiten kann, sollte sich zwischen dem Vakuumturm 68 und der Vergasungszone 76 keinerlei Kohlenwasserstoffumwandlungsstufe, beispielsweise eine Verkokungsvorrichtung befinden, welche den Schlamm

zerstören und ein Wiederaufschlännen in Wasser erforderlich machen würde. Die Wassermenge, die gebraucht wird, um Koks aufzuschlämmen, ist größer als die Wassermenge, die normalerweise in der Vergasungsvorrichtung gebraucht wird; so daß der Wirkungsgrad der Vergasungsvorrichtung durch die Wärmemenge gesenkt wird, die beim Verdampfen des überschüssigen Wassers vergeudet wird. Stickstofffreier Sauerstoff für die Vergasungsvorrichtung wird in der Sauerstoffanlage 78 hergestellt und der Vergasungsvorrichtung durch die Leitung 80 zugeführt. Dampf wird der Vergasungsvorrichtung durch die Leitung 82 zugeführt. Der gesamte Mineralgehalt der Beschickungskohle, die durch die Leitung 10 zugeführt wird, wird als inerte Schlacke durch die Leitung 84 aus dem Verfahren entfernt, welche am Boden der Vergasungsvorrichtung 76 abgenommen wird.

Synthesegas wird in der Vergasungsvorrichtung 76 erzeugt, und ein Teil davon gelangt durch die Leitung 86 in die Verschiebereaktorzone 88 zur Umwandlung durch die Verschiebereaktion, bei welcher Dampf und CO in H_2 und CO_2 umgewandelt werden und an die sich eine Säuregasentfernungszone 89 zur Entfernung von H_2S und CO_2 anschließt. Der gewonnene gereinigte Wasserstoff (90 bis 100 % rein) wird dann auf den Verfahrensdruck mit Hilfe des Kompressors 90 komprimiert und durch die Leitung 92 als Ergänzungswasserstoff für die Vorwärmzone 22 und die Auflösungsstufe 26 zugeführt.

Die Menge an Synthesegas, die in der Vergasungszone 76 erzeugt wird, kann ausreichend sein, um den gesamten molekularen Wasserstoff, der durch das Verfahren gebraucht wird, zu erzeugen, vorzugsweise reicht er aber auch aus, um ohne Methanisierungsstufe zwischen 5 und 100 % des gesamten

214036 - 32 -

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

Wärme- und Energiebedarfs des Verfahrens zu liefern. Zu diesem Zweck wird ein Teil des Synthesegases, das nicht in den Verschiebereaktor fließt, durch die Leitung 94 der Säuregasentfernungseinheit 96 zugeführt, in welcher daraus $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ entfernt werden. Die Entfernung von H_2S aus dem Synthesegas ermöglicht es, daß das Synthesegas die Umweltstandards erfüllen kann, die von einem Brennstoff verlangt werden, während die Entfernung von CO_2 die Verbrennungswärme des Synthesegases erhöht, so daß bei der Verwendung eine feinere Wärmeregulierung erreicht werden kann. Ein Strom von gereinigtem Synthesegas gelangt durch die Leitung 98 in den Kessel 100. Der Kessel 100 ist mit einer Vorrichtung zur Verbrennung des Synthesegases als Brennstoff ausgestattet. Wasser fließt durch die Leitung 102 in den Kessel 100, wo es in Dampf umgewandelt wird, der durch die Leitung 104 fließt, um Verfahrensenergie zu liefern, beispielsweise zum Antreiben der Kolbenpumpe 18. Ein getrennter Strom von Synthesegas gelangt aus der Säuregasentfernungseinheit 96 durch die Leitung 106 in den Vorwärmer 22 und wird dort als Brennstoff verwendet. Ebenso kann das Synthesegas an jedem anderen Punkt im Verfahren eingesetzt werden, an dem Brennstoff gebraucht wird. Wenn das Synthesegas nicht den gesamten, für das Verfahren benötigten Kraftstoff liefert, kann der Rest an Brennstoff und Energie, der im Verfahren gebraucht wird, aus jedem Nichtpremiumkraftstoffstrom abgeleitet werden, der direkt innerhalb der Verflüssigungszone hergestellt wird. Wenn es wirtschaftlicher ist, kann auch ein Teil oder die gesamte Verfahrensenergie, die nicht aus dem Synthesegas abgeleitet wird, aus einer Quelle außerhalb des Verfahrens, nicht gezeigt, genommen werden, beispielsweise Elektroenergie.

Zusätzliches Synthesegas kann durch die Leitung 112 dem Verschiebereaktor 114 zugeführt werden, um das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von etwa 0,6 auf etwa 3 zu erhöhen. Dieses angereicherte Wasserstoffgemisch wird dann durch die Leitung 116 der Methanisierungseinheit 118 zur Umwandlung in Rohrleitungsgas zugeführt, welches durch die Leitung 120 zum Mischen mit dem Rohrleitungsgas aus der Leitung 46 geführt wird. Wenn bei dem Verfahren ein hoher Wärmewirkungsgrad erreicht werden soll, beträgt auf der Grundlage des Heizwertes die Menge an Rohrleitungsgas, die durch die Leitung 120 fließt, 40 % oder weniger der Menge an Synthesegas, die als Verfahrensbrennstoff verwendet wird und durch die Leitungen 98 und 106 fließt.

Ein Teil des gereinigten Synthesegasstromes wird durch die Leitung 122 einer kryogenen Trenneinheit 124 zugeführt, in welcher Wasserstoff und Kohlenmonoxid voneinander getrennt werden. Anstelle der Kälteeinheit kann eine Adsorptionseinheit verwendet werden. Ein wasserstoffreicher Strom wird durch die Leitung 126 gewonnen und kann mit dem Strom an Ergänzungswasserstoff in der Leitung 92 gemischt werden, unabhängig davon der Verflüssigungszone zugeführt oder als Verfahrensprodukt verkauft werden. Ein an Kohlenmonoxid reicher Strom wird durch die Leitung 128 gewonnen und kann mit dem Synthesegas gemischt werden, das als Verfahrensbrennstoff in der Leitung 98 oder in der Leitung 106 verwendet wird, oder kann verkauft oder unabhängig davon als Verfahrensbrennstoff oder als chemisches Ausgangsmaterial verwendet werden.

Abb. 7 zeigt, daß die Vergasungssektion des Verfahrens stark in die Verflüssigungssektion integriert ist. Das gesamte

214036 - 34 -

20.12.1979
AP C 10 G/214 036
55 699/12

Beschickungsmaterial für die Vergasungssektion (VTB) wird aus der Verflüssigungssektion abgeleitet, und das gesamte oder ein großer Teil des gasförmigen Produktes aus der Vergasungssektion werden innerhalb des Verfahrens, als Reaktionsmittel oder als Brennstoff, verbraucht.

Erfindungsanspruch

1. Kombiniertes Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahren, gekennzeichnet durch die Einführung von mineralhaltiger Beschickungskohle, Wasserstoff, rückgeführtem, gelöstem, flüssigen Kohlelösungsmittel, rückgeführter, gelöster Kohle, die bei Zimmertemperatur fest ist, und rückgeführtem mineralischen Rückstand in eine Kohleverflüssigungszone, um das kohlenwasserstoffhaltige Material aus dem mineralischen Rückstand zu lösen und das genannte kohlenwasserstoffhaltige Material zu hydrocracken, um ein aus der Verflüssigungszone ausfließendes Gemisch zu erzeugen, das aus Kohlenwasserstoffgasen, gelöster, flüssiger Kohle, fester, gelöster Kohle und in Suspension befindlichem mineralischen Rückstand besteht; Rückführung eines Teils der genannten gelösten, flüssigen Kohle, festen, gelösten Kohle und des mineralischen Rückstands in die genannte Verflüssigungszone; wobei das Verhältnis des genannten Teils an Rückführungsmaterial zu der genannten Beschickungskohle so festgelegt ist, daß, auf der Grundlage der trockenen Beschickungskohle, nach der Rückführung der Nettoertrag an fester, gelöster Kohle 17,5 Gew.-% oder weniger beträgt und, auf der Grundlage der trockenen Beschickungskohle, nach der Rückführung der Nettoertrag an gelöster, flüssiger Kohle mit einem Siedebereich von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) um mindestens 35 Gew.-% größer als der Nettoertrag an fester, gelöster Kohle ist; Trennung der gelösten, flüssigen Kohle und der Kohlenwasserstoffgase von der festen, gelösten Kohle und dem mineralischen Rückstand, um einen Beschickungsschlamm für die Vergasungszone zu erzeugen, der im wesentlichen aus dem gesamten Nettoertrag an

fester, gelöster Kohle und mineralischem Rückstand der genannten Verflüssigungszone besteht; Einführung des genannten Beschickungsschlammes für die Vergasungszone in eine Vergasungszone mit einer Oxydationszone für die Umwandlung des kohlenstoffhaltigen Materials in Synthesegas; Umwandlung zumindest eines Teils des genannten Synthesegases in einen gasförmigen, wasserstoffreichen Strom und Einführung des genannten wasserstoffreichen Stromes in die genannte Verflüssigungszone, um diesen Verfahrenswasserstoff zuzuführen; wobei die Menge des kohlenstoffhaltigen Materials, die in die genannte Vergasungszone eingeführt wird, ausreicht, damit in der genannten Vergasungszone zumindest der gesamte Wasserstoffbedarf der genannten Verflüssigungszone erzeugt werden kann.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der genannte Nettoertrag an gelöster Flüssigkeit mit einem Siedebereich von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) mindestens um 50 Gew.-% größer ist als der Nettoertrag an fester, gelöster Kohle von 850 °F+ (454 °C+).
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der genannte Nettoertrag an gelöster, flüssiger Kohle von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C), auf der Grundlage der Beschickungskohle, um mindestens 60 % größer ist als der Nettoertrag an fester, gelöster Kohle von 850 °F+ (454 °C+).
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der genannte Nettoertrag an gelöster, flüssiger Kohle von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C), auf der Grundlage der Beschickungskohle, um mindestens 80 % größer ist als der

Nettoertrag an fester, gelöster Kohle von 850 °F+
(454 °C+).

5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte Verflüssigungszone aus einer Vorwärm- und einer Auflösungsstufe in Reihe besteht und die Verweilzeit in der genannten Auflösungsstufe weniger als 1,4 Stunden beträgt.
6. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte Verweilzeit in der Auflösungsstufe weniger als 1 Stunde beträgt.
7. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte Verweilzeit in der Auflösungsstufe weniger als 0,5 Stunden beträgt.
8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Menge an kohlenwasserstoffhaltigem Material, die der genannten Vergasungszone zugeführt wird, ausreicht, daß die genannte Vergasungszone eine überschüssige Menge an Synthesegas erzeugen kann, die über die Menge hinaus geht, die zur Erzeugung des Wasserstoffs in dem genannten wasserstoffreichen Strom gebraucht wird.
9. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß die gesamte Verbrennungswärme der genannten überschüssigen Menge an Synthesegas auf der Grundlage des Heizwertes des Energiegesamtbedarfs des genannten Kombinationsverfahrens zwischen 5 und 100 % liegt; und bei welchem die genannte zusätzliche Menge an Synthesegas als Brennstoff in dem genannten Kombinationsverfahren verbrannt wird.

10. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbrennung eines Teils der genannten überschüssigen Menge an Synthesegas als Brennstoff in dem genannten Kombinationsverfahren erfolgt, wobei der genannte Teil mindestens aus 60 Mol-% des gesamten CO-plus H₂-Gehalts der genannten überschüssigen Menge an Synthesegas besteht und der genannte Teil zwischen 5 und 100 % des Energiegesamtbedarfs des genannten Kombinationsverfahrens auf Wärmebasis beträgt.
11. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte Trennung der gelösten, flüssigen Kohle und Kohlenwasserstoffgase von der festen, gelösten Kohle und dem mineralischen Rückstand in einer Vakuumdestillationszone erfolgt.
12. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der genannte Beschickungsschlamm der Vergasungsstufe im wesentlichen die gesamte kohlenwasserstoffhaltige Beschickung der genannten Vergasungszone umfaßt.
13. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der mineralische Rückstand als Schlacke aus der genannten Vergasungszone entfernt wird.
14. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es keine Feststoff-Flüssigkeitstrennstufe für die Trennung des mineralischen Rückstands von der festen, gelösten Kohle gibt.
15. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Höchsttemperatur in der genannten Vergasungszone zwischen etwa 2200 und 3600 °F (1204 und 1982 °C) liegt.

16. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Gesamtertrag an Koks in der genannten Verflüssigungszone auf der Grundlage der Beschickungskohle weniger als 1 Gew.-% beträgt.
17. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Molverhältnis von H_2 zu CO in dem genannten Synthesegas unter 1 liegt.
18. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der genannte Nettoertrag an gelöster, flüssiger Kohle von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) mehr als 27 Gew.-% auf der Grundlage der trockenen Beschickungskohle beträgt.
19. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte Umwandlung eines Teils des genannten Synthesegases in einen wasserstoffreichen Strom in einem Verschiebereaktor erfolgt.
20. Kombiniertes Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet durch Einführung mineralhaltiger Beschickungskohle, von Wasserstoff, rückgeführtem, gelöstem, flüssigen Kohlelösungsmittel, rückgeführter gelöster Kohle, die bei Zimmertemperatur fest ist, und mineralischem Rückstand in eine Kohleverflüssigungszone, um das kohlenwasserstoffhaltige Material aus dem mineralischen Rückstand zu lösen, und das genannte kohlenwasserstoffhaltige Material zu hydrocracken, um ein aus der Verflüssigungszone ausfließendes Gemisch zu erzeugen, das aus Kohlenwasserstoffgasen, gelöster, flüssiger Kohle, gelöster, fester

214036 - 40 -

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

Kohle und in Suspension befindlichem mineralischen Rückstand besteht; Rückführung eines Teils der genannten gelösten, flüssigen Kohle, festen, gelösten Kohle und des mineralischen Rückstands in die genannte Verflüssigungszone; wobei das Verhältnis des genannten rückgeführten Teils zu der genannten Beschickungskohle so festgelegt ist, daß der Nettoertrag an fester, gelöster Kohle nach der Rückführung auf der Grundlage der trockenen Beschickungskohle 17,5 Gew.-% oder weniger beträgt und der Nettoertrag an gelöster, flüssiger Kohle von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) nach der Rückführung auf der Grundlage der trockenen Beschickungskohle oberhalb 27 Gew.-% beträgt; Trennung von gelöster, flüssiger Kohle und Kohlenwasserstoffgasen von der genannten festen, gelösten Kohle und dem mineralischen Rückstand, um einen Beschickungsschlamm für die Vergasungszone zu bilden, der im wesentlichen den gesamten Nettoertrag an fester, gelöster Kohle und mineralischem Rückstand aus der genannten Verflüssigungszone umfaßt; Einführung des genannten Beschickungsschlammes für die Vergasungszone in eine Vergasungszone mit einer Oxydationszone zur Umwandlung des kohlenwasserstoffhaltigen Materials in Synthesegas; der Umwandlung von zumindest einem Teil des genannten Synthesegases in einen gasförmigen, wasserstoffreichen Strom und der Einführung des genannten wasserstoffreichen Stroms in die genannte Verflüssigungszone, um diesen Verfahrenswasserstoff zuzuführen; wobei die Menge des kohlenstoffhaltigen Materials, die der genannten Vergasungszone zugeführt wird, ausreicht, um in der genannten Vergasungszone wenigstens den gesamten Wasserstoffbedarf der genannten Verflüssigungszone zu erzeugen.

21 4036 - 41 -

20.12.1979

AP C 10 G/214 036

55 699/12

21. Verfahren nach Punkt 20, gekennzeichnet dadurch, daß der genannte Nettoertrag an gelöster, flüssiger Kohle von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) über 28 Gew.-% liegt.
22. Verfahren nach Punkt 20, gekennzeichnet dadurch, daß der genannte Nettoertrag an gelöster, flüssiger Kohle von 450 bis 850 °F (232 bis 454 °C) über 30 Gew.-% liegt.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

Abb. 1

COAL LIQUEFACTION PROCESS
UNCOUPLLED WITH A GASIFIER

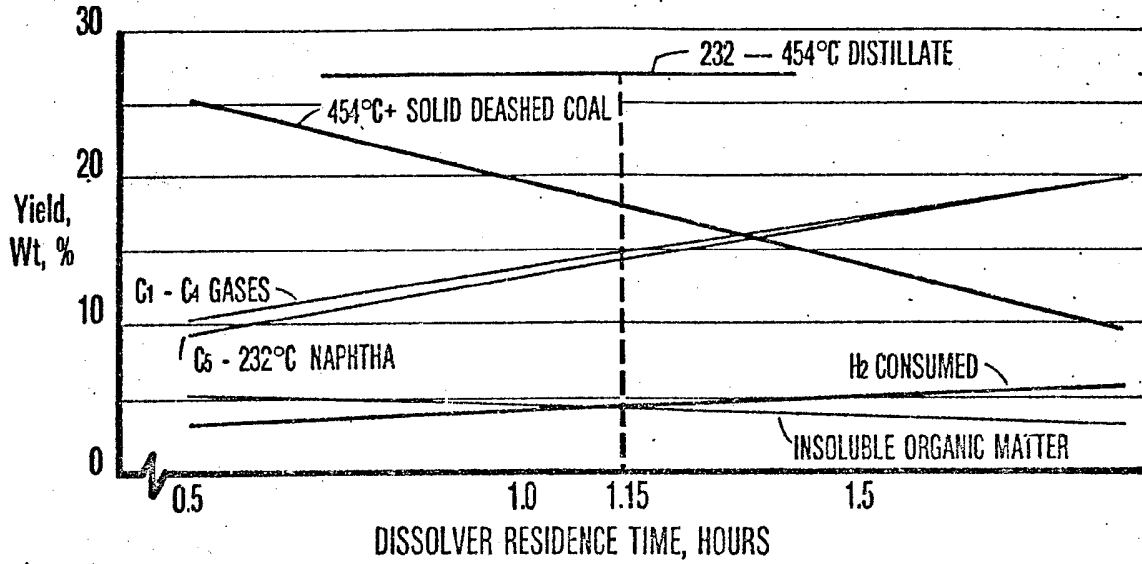


Abb. 2

COUPLED COAL LIQUEFACTION-
GASIFICATION PROCESS

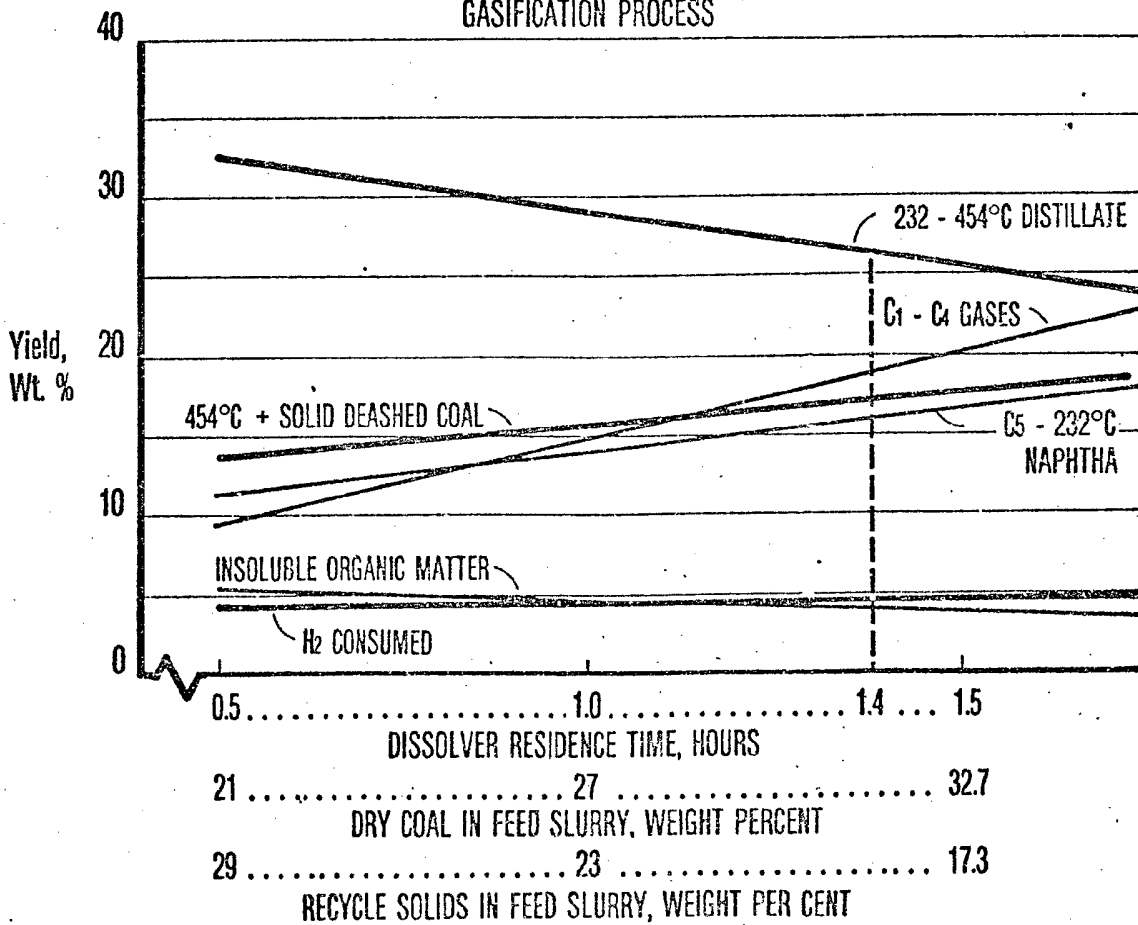


Abb. 3

Coal Concentration
in Feed Slurry Wt. %

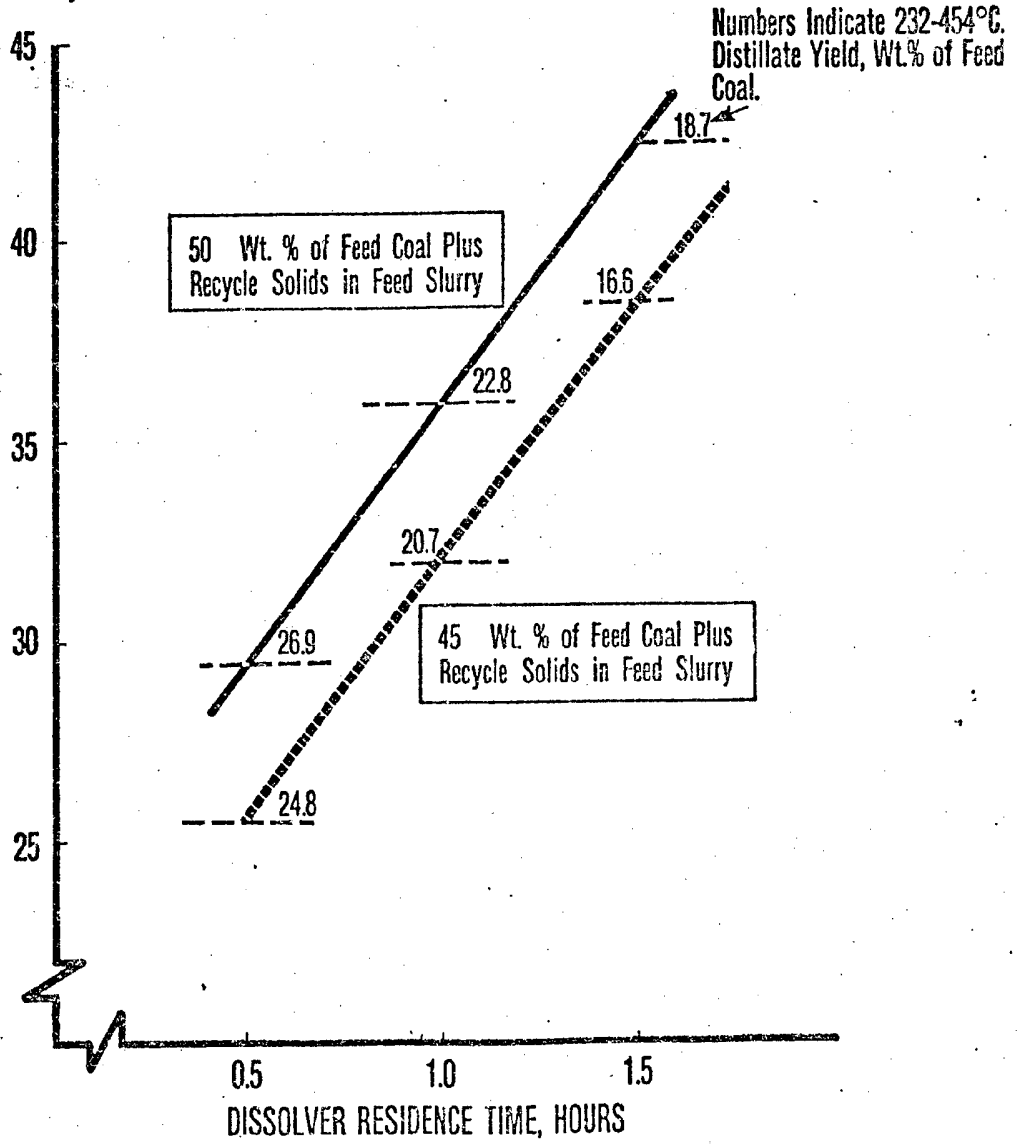


Abb. 4

EFFECT OF CHANGES IN FEED
COAL CONCENTRATION AT CONSTANT RECYCLE SLURRY CONCENTRATION

232-454°C.
Distillate Yield,
Wt. % of Feed Coal

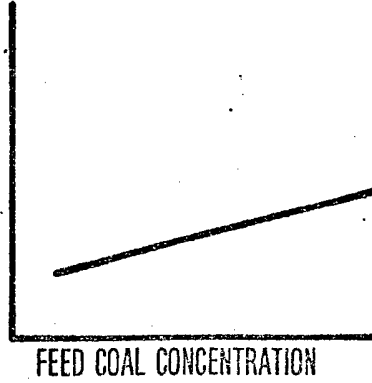


Abb. 5

EFFECT OF CHANGES IN RECYCLE SLURRY CONCENTRATION
AT CONSTANT FEED COAL CONCENTRATION

232-454°C.
Distillate Yield,
Wt. % of Feed Coal

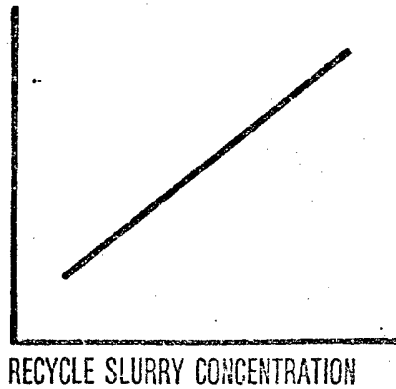


Abb. 6

EFFECT OF CHANGES IN FEED COAL CONCENTRATION
AT A CONSTANT TOTAL OF FEED COAL
AND RECYCLE SLURRY

232-454°C.
Distillate Yield,
Wt.% of Feed Coal

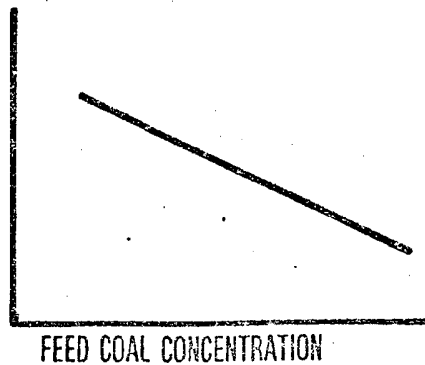


Abb. 7

