

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 147 676

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	147 676	(44)	15.04.81	Int. Cl. ³ 3(51)	C 10 G 1/04
(21)	AP C 10 G / 217 597	(22)	12.12.79		
(31)	969 803	(32)	15.12.78	(33)	US

(71) siehe (73)

(72) Carr, Norman L.; Schmid, Bruce K., US

(73) GULF OIL CORPORATION, Pittsburgh, US

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

(54) Kohleverflüssigungsverfahren mit Zusatz fremder Mineralien

(57) Die Erfindung betrifft ein Kohleverflüssigungsverfahren unter Rückführung eines Produktschlammes, der überwiegend aus fester gelöster Kohle und suspendiertem Mineralrückstand besteht. Ziel der Erfindung ist, das Verfahren zu verbessern und den thermischen Wirkungsgrad zu erhöhen. Dem erfindungsgemäßen Kohleverflüssigungsverfahren wird ein mineralischer, katalytisch wirkender Fremdstoff, beispielsweise Pyrit, oder ein Metall aus der Gruppe VI und VIII zugegeben, das eine größere katalytische Aktivität aufweist als der gleiche Anteil an rückgeführtem Mineralrückstand. Von dem aus der Verflüssigungszone und einem Dampf-Flüssigkeitsabscheider verbleibenden Rückstandsschlamm, der aus fester gelöster Kohle, flüssiger gelöster Kohle, suspendiertem Mineralrückstand und suspendierten Teilchen des mineralischen katalytisch wirkenden Fremdstoffes besteht, wird ein erster Teil in die Verflüssigungszone zurückgeführt. Ein zweiter Teil wird in Hilfsmittel der Erzeugnistrennung geleitet. Ein dritter Teil wird über einen Hydroclon geleitet. Der Überlaufstrom aus dem Hydroclon wird ebenfalls in die Verflüssigungszone zurückgeleitet. Er enthält Kohleflüssigfraktion, feste gelöste Kohle, suspendierten Mineralrückstand und einen höheren Anteil katalytisch wirkenden Fremdstoff. - Fig.2 -

21 7597 -4-

Berlin, 23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

Kohleverflüssigungsverfahren mit Zusatz fremder Mineralien

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes Verfahren für die Lösungsmittelverflüssigung von Kohlen wie bituminösen oder subbituminösen Kohlen oder Braunkohlen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die begehrtesten Erzeugnisse eines Verfahrens der Lösungsmittelverflüssigung der Kohle sind die Flüssigprodukte und Kohlenwasserstoffgase. In derartigen Verfahren werden darüber hinaus auch hohe Erträge an normalerweise fester gelöster Kohle gebildet. Normalerweise feste gelöste Kohle ist wirtschaftlich weniger wertvoll als Flüssigerzeugnisse und Kohlenwasserstoffgase, was auf ihren festen Zustand und ihren allgemein höheren Gehalt an Schwefel und anderen Verunreinigungen zurückzuführen ist. Die normalerweise feste gelöste Kohle wird aus der Verflüssigungszone in Form eines Schlammes mit suspendierten Mineralrückständen erhalten. Sie muß in einer Feststoff/Flüssigkeits-Trennungsstufe weiterverarbeitet werden wie beispielsweise einer Filtration oder eines Absetzverfahrens. Da die Teilchen des suspendierten Mineralrückstandes sehr klein sind, ist die Feststoff/Flüssigkeits-Trennungsstufe schwierig durchzuführen und übt besonders einen nachteiligen Einfluß auf die Ökonomie der Verflüssigung aus.

27 JUN 1980 * 868260

217597 - 2 -

Ein Kohle-Lösungsmittel-Verflüssigungsverfahren kann vorteilhaft eine Feststoff/Flüssigkeits-Trennungsstufe durch Vakuumdestillation des Produktes der Verflüssigungszone vermeiden, wenn der Produktschlamm der Verflüssigungszone, der aus normalerweise fester gelöster Kohle und Mineralrückstand besteht, zur Umwandlung seines Gehaltes an Kohlenwasserstoffen in Wasserstoff und Synthesehheizgas für die Weiterverwendung im Verfahren über einen Vergaser geschickt wird. Der Produktschlamm enthält den gesamten, normalerweise festen gelösten Kohleanteil, der in der Verflüssigungszone anfällt und vorteilhafterweise im wesentlichen frei ist von Kohleflüssigprodukten und Kohlenwasserstoffgasen. Die in der Verflüssigungszone erzeugten Kohleflüssigprodukte und Kohlenwasserstoffgase sind Heizstoffe hoher Qualität. Im wesentlichen werden keine weiteren Kohlenwasserstoffbeschickungen für die Vergasungszone benötigt.

Es wurde festgestellt, daß der thermische Wirkungsgrad eines integrierten Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahrens relativ gering ist, wenn der Ertrag an normalerweise fester gelöster Kohle hoch ist, daß der thermische Wirkungsgrad jedoch auf einen relativ hohen Wert erhöht werden kann, wenn der Ertrag an normalerweise fester gelöster Kohle auf einen sehr niedrigen Wert gesenkt wird, der bei der Vergasung ausreicht, um lediglich eine ausreichende Wasserstoff- und Synthesegasmenge zu liefern, die den Verfahrensanforderungen genügt. Die Optimierung des thermischen Wirkungsgrades in einem integrierten Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahren wurde in der US-Patentanmeldung, Aktenzeichen Nr. 905.298 vom 12. Mai 1978 des Autors Bruce K. Schmid beschrieben, die damit in die vorliegende Patentschrift mit einbezogen wird. Der Ertrag an normalerweise fester gelöster Kohle läßt sich in einem integrierten Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahren durch Rückführung des gesamten Schlammes

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 3 -

verringern, der normalerweise feste gelöste Kohle und Mineralrückstand enthält, der nicht durch die Vergasungszone geschickt wird. Die Schlammrückführung verleiht einem Lösungsmittel-Verflüssigungsverfahren mehrere vorteilhafte Effekte. Zunächst bewirkt die Rückführung von normalerweise fester gelöster Kohle in Produktschlamm, daß dieses Material Gelegenheit hat, zu wertvolleren flüssigen Brennstoffen und Kohlenwasserstoffgasen umgewandelt zu werden.

Zweitens stellt der im Schlamm enthaltene Mineralrückstand einen Katalysator für Reaktionen dar, die in der Vorerhitzerzone starten und in der Auflöserzone (Reaktorzone) weiterlaufen, wodurch die Herstellung von Kohleverflüssigungsprodukten begünstigt wird. Da schließlich der gesamte normalerweise feste gelöste Kohleanteil, der in der Verflüssigungszone erhalten wird, zurückgeführt oder vergast wird, gibt es in diesem Verfahren keinen Nettoertrag an normalerweise fester gelöster Kohle, wodurch eine schwierige Feststoff/Flüssigkeits-Trennstufe vermieden wird und der Wirkungsgrad des Produktes erhöht werden kann. Aus all diesen Gründen läuft eine Kombination eines Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahrens unter Einsatz der Schlammrückführung zur Verringerung der Menge an normalerweise fester gelöster Kohle, die als Vergaserbeschickung verfügbar ist, bei einem sehr viel höheren thermischen Wirkungsgrad ab als eine Kombination des Kohleverflüssigungs-Vergasungsprozesses unter Weglassung eines Schlammrückführstromes.

Das Erreichen eines hohen thermischen Wirkungsgrades in einer integrierten Verflüssigungs-Vergasungsoperation erfordert, daß die gesamte Ausbeute an normalerweise fester gelöster Kohle, die in der Verflüssigungszone erzeugt wird,

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 4 -

durch die Vergasungszone geleitet wird und daß diese normalerweise feste gelöste Kohle im wesentlichen die gesamte Kohlenwasserstoffbeschickung für die Vergasungszone darstellt. Die Integration der Verflüssigungszone und der Vergasungszone zur Erlangung eines hohen thermischen Wirkungsgrades macht es erforderlich, daß der Ertrag an normalerweise fester gelöster Kohle, aus der im wesentlichen das gesamte Kohleverflüssigungsprodukt und Kohlenwasserstoffgase entfernt worden sind, gerade ausreichend ist, um zu ermöglichen, daß die Vergasungszone sämtlichen Verfahrenswasserstoff erzeugt sowie einen Betrag an Synthesegas, der ausreicht, um zwischen 5 und 100 % des Verfahrenswärmebedarfes zu liefern.

Sofern irgendwelche anderen Produkte der Verflüssigungszone in die Vergaserbeschickung miteinbezogen werden, wie beispielsweise Kohleverflüssigungsprodukte oder Kohlenwasserstoffgase, oder wenn die Verflüssigungszone eine Menge anormalerweise fester gelöster Kohle erzeugt, die größer ist als für die Vergasungszone zur Erzeugung des Verfahrenswasserstoffes und des Synthesegasheizmittels erforderlich ist, wird der thermische Wirkungsgrad der Kombination des Verflüssigungs-Vergasungsverfahrens herabgesetzt.

Ein integriertes Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahren erfordert die Rückführung eines Verfahrensschlammstromes, um den Nettoertrag an normalerweise fester gelöster Kohle bis auf einen Wert herabzusetzen, der ausreichend niedrig ist, um einen hohen Wirkungsgrad für das integrierte Verfahren zu gewährleisten. Wie bereits ausgeführt, hat der Rückführungsstrom die Neigung, den Ertrag an normalerweise fester gelöster Kohle zu reduzieren, indem die Menge an katalytischen Feststoffen innerhalb des Verfahrens erhöht

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597

- 5 -

wird und sich die Gesamtverweilzeit für normalerweise feste gelöste Kohle verlängert. Bei Kohlebeschickungen, die hohe Erträge an mineralischem Rückstand liefern, können die Feststoffkonzentrationen im Rückführungsschlamm und damit im Kohlebeschickungsmischbehälter so hoch werden, daß Probleme der Pumpfähigkeit für den Abgang des Beschickungsbehälters entstehen können. Eine hohe Konzentration von Feststoffen im Speisekohlemischbehälter wird normalerweise dadurch überwunden, daß die Schlammrückführungsrate bei einer vorgegebenen Kohlebeschickungsrate erhöht wird, was auf den Verdünnungseffekt einer erhöhten Schlammrückführungsrate zurückzuführen ist. Bei Kohlen mit hohem Aschegehalt, d. h. Kohlen, die mehr als 15 oder 20 Gewichtsprozent anorganische, mineralische Substanz auf Trockenbasis enthalten, muß die Rückführungsrate auf einen so hohen Wert erhöht werden, daß für eine ausreichende Herabsetzung der Feststoffkonzentration im Kohlemischbehälter gesorgt wird, damit hinsichtlich der Kosten für das Schlamm pumpen und der Vorerhitzergröße wirtschaftliche Nachteile vermieden werden. Bei einer bestimmten Anlagengröße kann eine derartige Situation eine schwerwiegende Verringerung der Beschickungsrate der Rohkohle notwendig machen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Kohleverflüssigungsverfahrens mit erhöhtem thermischen Wirkungsgrad.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, fremde Mineralien als katalytisch wirkende Substanzen zuzusetzen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere dadurch

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 6 -

gekennzeichnet, daß mineralhaltige Speisekohle, Wasserstoff, rückgeführtes, flüssiges Lösungsmittel, rückgeführte, normalerweise feste gelöste Kohle, rückgeführter Mineralrückstand, der aus der Speisekohle kommt, und rückgeführter, katalytisch wirkender mineralischer Fremdstoff in eine Kohleverflüssigungszone, die kein Festbett an zugelöstem Katalysator enthält, eingeleitet werden, um das kohlenwasserstoffhaltige Material aus dem Mineralrückstand herauszulösen und das kohlenwasserstoffhaltige Material einer Hydrocracking zu unterziehen unter Erzeugung einer Mischung, die aus Kohlenwasserstoffgasen, aufgelöster Flüssigkeit, normalerweise fester gelöster Kohle, suspendiertem Mineralrückstand und suspendiertem mineralischen, katalytisch wirkendem Fremdstoff besteht, - daß der Abgangsstrom einer Verflüssigungszone durch Vorrichtungen eines Dampf-Flüssigkeitsabscheiders geführt wird, um über Kopf Wasserstoff, Kohlenwasserstoffgase und ähnliche Fraktionen aus dem Rückstandsschlamm abzutreiben, der aus Flüssigkohlefraktion und normalerweise fester gelöster Kohle, suspendiertem Mineralrückstand und suspendierten Teilchen des mineralischen und katalytisch wirkenden Fremdstoffes besteht, - daß ein erster Teil des Restschlammes in die Verflüssigungszone rückgeführt wird, - daß ein zweiter Teil des Rückstandsschlammes in Hilfsmittel der Erzeugnistrennung geleitet wird, - daß ein dritter Teil des Rückstandsschlammes durch Vorrichtungen eines Hydroclons geleitet wird, - daß aus dem Hydroclon ein Überlaufschlamm wiedergewonnen wird, der aus Kohleflüssigfraktion und normalerweise fester gelöster Kohle mit suspendiertem Mineralrückstand besteht, sowie einem höheren als äquivalenten Gewichtsanteil von suspendierten Teilchen an mineralischem und katalytisch wirkendem Fremdstoff, - daß der Überlaufschlamm in die Verflüssigungszone rückgeführt wird, um den mittleren Durchmesser der in die Verflüssigungszone rückgeführten

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 7 -

Teilchen zu reduzieren und selektiv den Anteil des mineralischen und katalytisch wirkenden Fremdstoffes in der Verflüssigungszone zu erhöhen, - daß aus dem Hydroclon ein Unterlaufschlamm mit konzentrierten Feststoffen wiedergewonnen wird, der aus Kohleflüssigfraktion besteht sowie aus normalerweise fester gelöster Kohle mit suspendiertem Mineralrückstand, - und daß der Unterlaufschlamm in die Hilfsmittel zur Erzeugnistrennung geleitet wird.

Die vorliegende Erfindung versucht die Schwierigkeiten der bekannten Verfahren dadurch zu überwinden, daß die rückgeführte Feststoffmenge reduziert wird, während gleichzeitig eine ausreichende katalytische Aktivität aufrecht erhalten bleibt. Darüber hinaus kann bei einer vorgegebenen Feststoffrückführungsrate die katalytische Aktivität verbessert werden. Diese Auswirkungen werden durch Abscheidung der Feststoffe im Produktschlamm erreicht, so daß der Vergaserbeschickungsschlamm und der Rückführungsschlamm jeweils nicht äquivalente Anteile an Gesamtfeststoffen enthalten, wobei der Feststoffanteil im Rückführungsschlamm eine relativ kleinere mittlere Teilchengröße aufweist und im Vergleich zu den Feststoffen im Vergaserbeschickungsschlamm katalytisch aktiver ist. Gemäß der vorliegenden Erfindung enthält der Rückführungsschlamm weniger als einen äquivalenten Gewichtsanteil an Feststoffen, wobei der Vergaserbeschickungsschlamm mehr als einen äquivalenten Gewichtsanteil an Feststoffen im Vergleich zum gesamten Produktschlamm der Verflüssigungszone enthält.

Endprodukt des vorliegenden Verfahrens ist eine normalerweise flüssige Kohlefraktion. Die normalerweise flüssige Kohlefraktion wird nachfolgend als "Destillatflüssigkeit" und "Kohleverflüssigungsprodukt" bezeichnet, wobei beide Begriffe eine aufgelöste Kohle bezeichnen, die bei Zimmer-

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 8 -

temperatur normalerweise flüssig ist einschließlich von dem, was gelegentlich als verfahrenswasserstoffspendendes Lösungsmittel bezeichnet wird. Aus der Verflüssigungszone wird ein konzentrierter Schlamm erhalten, der lediglich Stoffe mit F. 454 °C (850 °F) enthält. Der konzentrierte Schlamm enthält die gesamte anorganische, mineralische Substanz und sämtliches nichtgelöstes, organisches Material (UOM) der Speisekohle, was nachfolgend gemeinsam als "Mineralrückstand" bezeichnet wird. Die Menge des UOM ist stets kleiner als 10 oder 15 Gewichtsprozent der Speisekohle. Der konzentrierte Schlamm enthält ebenfalls die mit F. 454 °C (850 °F) aufgelöste Kohle, die in einem bei Zimmertemperatur normalerweise festen Zustand vorliegt und nachfolgend als "normalerweise feste gelöste Kohle" bezeichnet wird. Das in der Vergasungszone erzeugte Synthesegas wird einer Verbrennungsreaktion zur Umwandlung seines Wasserstoffes und Kohlendioxids unterworfen. Das Kohlendioxid wird sodann gemeinsam mit dem Schwefelwasserstoff in einem sauren Gasreinigungssystem entfernt. Im wesentlichen wird der gesamte so erzeugte und gasförmige wasserstoffreiche Strom im Verflüssigungsverfahren eingesetzt. Es ist vorteilhaft, mehr Synthesegas zu produzieren als für das Aufkommen des Verfahrenswasserstoffes erforderlich ist. Zur Erlangung eines hohen thermischen Wirkungsgrades in einem integrierten Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahren sollten mindestens 60, 70 oder 90 und bis zu 100 Prozent dieses überschüssigen Anteiles des Synthesegases als Brennstoff innerhalb des Verfahrens verbrannt werden. Das überschüssige Synthesegas sollte vor seiner Verbrennung innerhalb des Verfahrens keiner Methanierungsstufe oder irgend welcher anderer wasserstoffverbrauchender Reaktionen wie der Umwandlung zu Methanol unterzogen werden. Wenn die Vergasungsoperation vollständig in die Verflüssigungsoperation integriert ist, so daß im wesentlichen die gesamte

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 9 -

Kohlewasserstoffbeschickung für die Vergasungszone aus der Verflüssigungszone abgeleitet wird und im wesentlichen das gesamte gasförmige Produkt aus der Vergasungszone innerhalb der Verflüssigungszone verbraucht wird, und zwar entweder als Wasserstoffreaktionsmittel oder als Synthesegas-Heizmittel, so erreicht das Verfahren einen überraschend hohen thermischen Wirkungsgrad.

Der in einem integrierten Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahren erreichbare erhöhte thermische Wirkungsgrad ist in Fig. 1 dargestellt. Fig. 1 bezieht sich auf den thermischen Wirkungsgrad eines integrierten Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahrens, um eine normalerweise feste gelöste Kohle, d. h. mit F. 454 °C (850 °F) gelöste Kohle zu produzieren, die bei Zimmertemperatur im festen Zustand vorliegt. Bei dem in Fig. 1 dargestellten integrierten Verfahren kommt die Feststoffabscheidungsmethode der vorliegenden Erfindung nicht zum Einsatz, wobei jedoch deren Notwendigkeit illustriert wird. In dem Verfahren nach Fig. 1 wird der Produktschlamm in die Verflüssigungszone zurückgeführt und der sich ergebende Schlammerntrag mit F. 454 °C (850 °F) der Verflüssigungszone durch die Vergasungszone geleitet, wobei dieser die einzige kohlenstoffhaltige Beschickung für die Vergasungszone darstellt. Wenn sich die Menge an gelöster Kohle mit F. 454 °C (850 °F) verändert, die aufbereitet und in die Vergasungszone geschickt wird, so verändern sich automatisch Zusammensetzungen und Menge an rückgeführten Schlamm in der Verflüssigungszone. Der Punkt A auf der Kurve repräsentiert den allgemeinen Bereich des maximalen thermischen Wirkungsgrades dieser Verfahrenskombination.

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 10 -

Fig. 1 zeigt, daß der thermische Wirkungsgrad des integrierten Verfahrens sehr niedrig ist bei Erträgen an aufgelöster Kohle mit F. 454 °C (850 °F) größer als 35 oder 40 %. Fig. 1 zeigt, daß bei Abwesenheit von rückgeführtem Mineralrückstand die Ausbeute an aufgelöster Kohle mit F. 454 °C (850 °F) im Bereich von 60 % bezogen auf Speisekohle liegt. Fig. 1 zeigt, daß bei der Rückführung von Mineralrückstand der Ertrag von aufgelöster Kohle mit F. 454 °C (850 °F) auf einen Bereich von 20 bis 25 % sinkt, was dem Bereich des maximalen thermischen Wirkungsgrades für das integrierte Verfahren entspricht. Die Kurve für den thermischen Wirkungsgrad in Fig. 1 wird im Detail in der bereits erwähnten US-Patentanmeldung Nr. 905.298 diskutiert.

Oftmals ist es schwierig, die Ausbeute an normalerweise fester gelöster Kohle in einem integrierten Verflüssigungs-Vergasungsverfahren auf einen ausreichend niedrigen Wert herabzusetzen, um einen optimalen Verfahrenswirkungsgrad im Bereich A zu erhalten. Eine Methode zur Überwindung dieser Schwierigkeiten besteht in der Erhöhung des Feststoffgehaltes im Schlammrückführungsstrom durch Herabsetzung der Menge an normalerweise flüssiger Kohlefraktion, die darin enthalten ist. In der Praxis ist die Anwendung dieser Methode durch die Grenzkonzentration der Feststoffe im Speisekohlemischbehälter beschränkt. Bei einem integrierten Verflüssigungs-Vergasungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird der Ertrag an normalerweise fester gelöster Kohle mit F. 454 °C (850 °F) auf einen Wert herabgesetzt, mit dem ein optimaler thermischer Wirkungsgrad A zum Teil durch die Anwendung eines zweiten Rückführungsstromes erreicht wird. Der zweite Rückführungsstrom besteht aus einem Hydroclon-Überlaufstrom, wie er nachstehend beschrieben wird:

23. 6. 1980

AP C 10 G/ 217 597

56 515 11

217597 - 11 -

Die Verflüssigung des vorliegenden Verfahrens umfaßt hintereinandergeschaltete Vorerhitzer- und Auflöserzonen. Die Verflüssigungszone kann unabhängig betrieben werden oder läßt sich mit einer Vergasungszone in der bereits beschriebenen Form integrieren. Die Temperatur der Reaktionsteilnehmer steigt im Verlaufe der Passage durch eine Vorerhitzerschlange allmählich an, so daß die Temperatur am Vorerhitzerausgang im allgemeinen im Bereich zwischen 360 °C und 438 °C (680 °F und 820 °F) liegt und vorzugsweise im Bereich zwischen 371 °C und 404 °C (700 °F und 760 °F). Im allgemeinen tritt der größte Teil der Kohleauflösung innerhalb der Vorerhitzerzone ein, während die exothermen Reaktionen der Hydrierung und Hydrocrackung, bei denen die aufgelösten Kohlenwasserstoffe reagieren, bei der maximalen Temperatur der Vorerhitzerzone einzusetzen beginnen.

Der vorerhitzte Schlamm wird sodann in eine Auflöser- oder Reaktorzone geleitet, in der die Reaktionen der Hydrierung und Hydrocrackung weitergeführt werden. Die Auflöserzone ist normalerweise gut zurückgemischt und weist eine relativ gleichförmige Temperatur auf. Die durch die exothermen Reaktionen in der Auflöserzone erzeugte Wärme hebt die Temperatur innerhalb der Auflöserzone auf einen Bereich von 427 °C bis 482 °C (800 °F bis 900 °F) und vorzugsweise 339 °C bis 466 °C (840 °F bis 870 °F) an. Die Verweildauer des Schlammes in der Auflöserzone ist größer als in der Vorerhitzerzone. Wegen der darin auftretenden exothermen Reaktionen soll die Auflösetemperatur mindestens um 11 °C, 27,5 °C, 55,5 °C oder sogar um 111 °C (20 °F, 50 °F, 100 °F oder sogar um 200 °F) höher sein als die Temperatur am Ausgang des Vorerhitzers.

217597 - 12 -

Die Auflöserzone enthält kein fest angeordnetes Katalysatorbett, und zwar weder stationär noch aufgewirbelt, so daß sie keinerlei möglichen oder pseudokatalytischen Wert an der Zwischenposition im Reaktor hat. Der einzige Katalysator sind die im Verfahrensschlamm suspendierten Mineralien, die den Auflöser in Suspension mit dem Verfahrensschlamm betreten und verlassen. Selbstverständlich ist es möglich, daß ein geringfügiger Durchlauf an Feststoffen innerhalb des Reaktors auftritt, im wesentlichen werden jedoch sämtliche Teilchen aus den Reaktor entfernt.

Der Wasserstoffdruck in der Vorerhitzerzone und in der Auflöserzone liegt im Bereich von 70 kp/cm^2 bis 280 kp/cm^2 und vorzugsweise zwischen 105 kp/cm^2 und 174 kg/cm^2 (1000 psi und vorzugsweise 1500 psi bis 2500 psi) (($1 \text{ psi} = 214,3 \text{ Pa}$, d.Übers.)). Generell wird der Wasserstoff dem Schlamm an mehreren Stellen zugesetzt. Mindestens ein Teil des Wasserstoffes wird dem Schlamm vor dem Eintritt in die Vorerhitzerzone zugegeben. Weiterer Wasserstoff kann zwischen den Vorerhitzer- und Auflöserzonen und/oder als Abschreckwasserstoff in der Auflöserzone selbst zugesetzt werden. Abschreckwasserstoff wird an verschiedenen Stellen zugesetzt, wenn dieser in der Auflöserzone zur Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur auf einem bestimmten Wert benötigt wird, um stärkere Verkokungsreaktionen zu vermeiden. Das Verhältnis von Gesamtwasserstoff und Rohkohlebeschickung liegt im Bereich von $0,62$ bis $2,48 \text{ m}^3/\text{kg}$ und vorzugsweise $0,93$ bis $1,86 \text{ m}^3/\text{kg}$ (20.000 bis 80.000 SCF/t und vorzugsweise 30.000 bis 60.000 SCF/t).

Die erfindungsgemäße Verkörperung umfaßt eine Vergasungszone, deren maximale Vergasertemperaturen im Bereich von $1.204 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1.982 \text{ }^\circ\text{C}$ im allgemeinen ($2.200 \text{ }^\circ\text{F}$ und $3.600 \text{ }^\circ\text{F}$) liegen, vorzugsweise zwischen $1.260 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1.760 \text{ }^\circ\text{C}$

217597 - 13 -

(2.300 °F und 3.200 °F), am besten aber bei 1.316 °C oder 1.371 °C bis 1.760 °C (2.400 °F oder 2.500 °F bis 3.200 °F). Bei diesen Temperaturen wird die anorganische, mineralische Substanz in schmelzflüssige Schlacke umgewandelt, die am Boden des Vergasers entfernt wird.

Das Verflüssigungsverfahren liefert für den Verkauf eine erhebliche Menge sowohl an flüssiger Kohlefraktion als auch an Kohlenwasserstoffgasen. Wenn das Verflüssigungsverfahren in einer Vergasungszone betrieben wird, so kann es für den Verkauf ebenfalls feste gelöste Kohle produzieren. Bei Abwesenheit einer Vergasungszone ist es jedoch vorzuziehen, die normalerweise feste gelöste Kohle zum Auszug zurückzuführen und dadurch den Ertrag an flüssiger Kohlefraktion und Kohlenwasserstoffgasen zu erhöhen. In einem Verflüssigungsverfahren, das ohne eine integrierte Vergasungszone betrieben wird und einen Nettoertrag an normalerweise fester gelöster Kohle hat, läßt sich ein Teil des Verfahrensschlammes filtrieren, um eine feststofffreie, normalerweise feste gelöste Kohle aufzubereiten. Die feststofffreie, normalerweise feste gelöste Kohle läßt sich zum Auszug rückführen oder als Erzeugnis gewinnen.

Wenn die Verflüssigungsoperation in eine Vergasungsoperation integriert ist, so wird der thermische Wirkungsgrad des Verfahrens durch Einsatz von Verfahrensbedingungen verbessert, die auf die Erzeugung erheblicher Mengen sowohl an Kohlenwasserstoffgasen als auch an flüssigen Brennstoffen angepaßt sind, und zwar im Vergleich zu Verfahrensbedingungen, die ausschließlich ausgelegt sind, um die Produktion von entweder Kohlenwasserstoffgasen oder Flüssigkeiten zu erzwingen.

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 14 -

In einer integrierten Verflüssigungs-Vergasungsoperation sollte die Verflüssigungszone mindestens 8 oder 10 Gewichtsprozent an gasförmigen Brennstoffen zu C_1 bis C_4 liefern und mindestens 15 bis 20 Gewichtsprozent an flüssigem Destillat mit F. $193\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $454\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($380\text{ }^{\circ}\text{F}$ bis $850\text{ }^{\circ}\text{F}$), bezogen auf trockene Speisekohle. Eine Mischung von Methan und Ethan wird wiedergewonnen und als Pipeline-Gas verkauft. Eine Mischung aus Propan und Butan wird wiedergewonnen und als Flüssiggas verkauft. Beide dieser Erzeugnisse sind "Premium"-Brennstoffe. Heizöl mit einem Siedepunktbereich zwischen $193\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $454\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($380\text{ }^{\circ}\text{F}$ und $850\text{ }^{\circ}\text{F}$), das aus diesem Verfahren gewonnen wird, ist ein "Premium"-Kesselbrennstoff, der im wesentlichen frei ist von mineralischer Substanz und weniger als etwa 0,4 oder 0,5 Gewichtsprozent Schwefel enthält. In einem sauren Gasentfernungssystem wird Schwefelwasserstoff aus dem Verfahrensabgang gewonnen und zu elementarem Schwefel umgewandelt.

Der Abgangsschlamm aus der Auflöserzone, der aus Wasserstoff, Kohlenwasserstoffgasen, erdölähnlichen Fraktionen und möglicherweise einem flüssigen Destillat aus einem Rückstandsschlamm besteht, der Lösungsmittel im Siedebereich der flüssigen Kohlefraktion enthält, normalerweise feste gelöste Kohle und suspendierten Mineralrückstand, wird durch Vorrichtungen eines Dampf-Flüssigkeitsabscheiders zur Entfernung eines Dampfes geführt. Im wesentlichen der gesamte Wasserstoff und im wesentlichen die gesamten Kohlenwasserstoffe, die bei einer Temperatur unterhalb des Siedebereiches des flüssigen Lösungsmittels sieden, einschließlich Kohlenwasserstoffgase und erdölähnliche Fraktionen, werden über Kopf in den Vorrichtungen des Dampf-Flüssigkeitsabscheiders entfernt. Eine geringe Menge an Flüssigkeit im Lösungsmittel-Siedebereich wird im Überkopfstrom entfernt, während eine kleine Menge an erdölähnlicher

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 15 -

Fraktion im Rückstandsschlamm des Abscheiders verbleibt.

Der Restschlamm der Verdampfung läßt sich folgendermaßen in dreierlei Weise unterteilen: Der erste Teil des Rückstandsschlammes der Verdampfung umfaßt zwischen 10 und 75 Gewichtsprozent des gesamten Rückstandsschlammes und wird direkt in den Speisemischbehälter rückgeführt, indem der Hydroclon der vorliegenden Erfindung umgangen wird. Die fühlbare Wärme im Rückstandsschlamm der Verdampfung erwärmt die Speisekohle im Mischbehälter und trocknet die Kohle, sofern sie im feuchten Zustand vorliegt. Der zweite Teil des Rückstandsschlammes der Verdampfung besteht aus 15 bis 40 Gewichtsprozent des gesamten Rückstandsschlammes und wird direkt in ein Produkt-Trennungssystem zurückgeleitet, das Vorrichtungen zur Vakuumdestillation sowie zur Destillation unter Atmosphärendruck umfaßt, und zwar für die Entfernung von flüssigem Kohledestillat im Siedebereich von 193 °C bis 454 °C (380 °F bis 850 °F) aus einem konzentrierten Schlamm, der aus normalerweise fester gelöster Kohle mit F. 454 °C (850 °F) zusammen mit suspendiertem Mineralrückstand besteht. Der dritte Anteil des Rückstandsschlammes der Verdampfung umfaßt zwischen 10 und 75 Gewichtsprozent des gesamten Rückstandsschlammes und wird durch den Hydroclon der vorliegenden Erfindung geleitet.

Der Rückstandsschlamm der Verdampfung, dessen erster, zweiter und dritter Teil äquivalente Abschnitte sind, enthält zwischen 5 und 40 Gewichtsprozent Feststoffe. Der Abgang aus dem Hydroclon umfaßt den Überlaufstrom und den Unterlaufstrom. Der Hydroclonüberlaufstrom enthält weniger als einen äquivalenten Anteil auf Gewichtsbasis an Hydroclonfeststoffen, während der Hydroclonunterlaufstrom mehr als einen äquivalenten Anteil auf Gewichtsbasis der Hydroclonfeststoffe aufweist. Der an Feststoffen arme Hydroclon-Überlaufstrom umfaßt im allgemeinen zwischen 40 und 80

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 16 -

Gewichtsprozent des Beschickungsstromes des Hydroclons und enthält zwischen 0,2 und 20 Gewichtsprozent Feststoffe. Der mittlere Teilchendurchmesser der Feststoffe im Hydroclon-Überlaufstrom ist kleiner als der Teilchendurchmesser der Feststoffe im Unterlaufstrom und liegt im allgemeinen zwischen 0,5 und 5 Mikrometer (Gesamtteilchendurchmesser-Bereich etwa 0,1 bis 10 Mikrometer). Der Hydroclon-Überlaufstrom wird zum Speisekohlemischbehälter entweder unabhängig vom oder in Mischung mit dem ersten Anteil des Rückstandsschlammes der Verdampfung rückgeführt. Der Hydroclon-Unterlaufstrom umfaßt im allgemeinen zwischen 20 und 60 Gewichtsprozent des Beschickungsstromes des Hydroclons und enthält zwischen 10 und 50 Gewichtsprozent Feststoffe. Der Unterlaufstrom wird in das Produkt-Trennungssystem entweder unabhängig vom oder in Mischung mit dem zweiten Teil des Rückstandsschlammes der Verdampfung geleitet. Der Hydroclon ist mit einem tangentialen Einlaß ausgestattet, um dem dadurch fließenden Strom eine Wirbelbewegung zu erteilen. Im wesentlichen werden normalerweise keine dampfförmigen Kohlenwasserstoffe und nur wenig oder keine erdölähnlichen Fraktionen in den Hydroclon eingeleitet. Der Hydroclon separiert oder konzentriert nicht die in ihn eingeleiteten Kohlenwasserstoffkomponenten. Mit der Ausnahme, daß die im Überlaufstrom und im Unterlaufstrom enthaltenen Feststoffe ähnlich sind und etwa die gleiche Zusammensetzung sowie den gleichen Siebbereich aufweisen, enthält daher jeder etwa die gleichen Konzentrationen an Flüssigkohlefraktion und normalerweise feste gelöste Kohle, wie sie im Rückstandsschlamm der Verdampfung enthalten sind.

Der Flüssigkohleanteil des rückgeführten ersten Teiles des Rückführschlammes in einem Siedebereich von 193 °C bis 454 °C (380 °F bis 850 °F) sowie der rückgeführte Hydroclonüberlaufstrom enthalten wasserstoffabgebende Kohlen-

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 17 -

wasserstoffe und stellen das Lösungsmittel für das Verflüssigungsverfahren. Die in diesen rückgeführten Strömen enthaltene normalerweise feste gelöste Kohle mit $F 454^{\circ}C$ ($850^{\circ}F$) kann ebenfalls eine gewisse Lösungsmittelfunktion übernehmen. Im allgemeinen enthalten der erste Teil des Rückstandsschlammes sowie der Hydroclon-überlaufstrom sämtliches Lösungsmittel, das für das Verfahren benötigt wird, so daß ein unabhängiger Lösungsmittelrückführungsstrom nicht erforderlich ist. Sofern es für wünschenswert gehalten wird, kann jedoch ein unabhängiger Lösungsmittelrückführungsstrom eingesetzt werden. Im wesentlichen sollte die gesamte flüssige Fraktion im Siedebereich unterhalb des Siedebereiches des Lösungsmittels in den Dampf-Flüssigkeitsabscheidern über Kopf abgetrieben werden, um eine Rückführung und die dabei auftretende Übercrackung zu vermeiden. Die Rückführung der Kohlenwasserstoffe, die unterhalb des Siedebereiches des Lösungsmittels sieden, würde eine schlechte Wasserstoffökonomie zur Folge haben, geringe Selektivität und eine unzureichende Ausnutzung des Reaktorraumes.

Der bereits erwähnte erste Teil des Rückstandsschlammes wird nachfolgend als der erste Rückführungsstrom bezeichnet, während der Hydroclon-Überlaufstrom nachfolgend als der zweite Rückführungsstrom bezeichnet wird, da er den ersten Strom oder den Hauptrückführungsstrom ergänzt. Die ersten und zweiten Rückführungsströme liegen beide auf einer erhöhten Temperatur, liefern für die Speisekohle im Mischbehälter einen Wärmebeitrag und entfernen jegliche in der Speisekohle verbleibende Feuchtigkeit. Während der erste Rückführungsstrom (Hydroclonumgehung) im allgemeinen zwischen etwa 5 und 40 Gewichtsprozent Feststoffe und typischerweise etwa 20 Gerichtsprozent an Feststoffen enthält, enthält der zweite Rückführungsstrom (Hydroclon-

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 18 -

Überlauf) im allgemeinen zwischen 0,2 und 20 Gewichtsprozent Feststoffe und typischerweise lediglich etwa 0,5 bis 1 Gewichtsprozent Feststoffe. Der mittlere Teilchendurchmesser im ersten Rückführungsstrom liegt zwischen etwa 1 und 10 Mikrometer (Gesamtteilchendurchmesser-Bereich etwa bei 0,1 bis 40 Mikrometer), während der mittlere Teilchendurchmesser im zweiten Rückführungsstrom kleiner ist und bei 0,5 bis 5 Mikrometer liegt. Das Gewichtsverhältnis des zweiten Rückführungsstromes in bezug zum ersten Rückführungsstrom kann zwischen 0,1 und 3 liegen und läßt sich intermittierend oder kontinuierlich zur Überwachung des Anteiles der relativ kleinen Feststoffteilchen in der Gesamtheit der rückgeführten Feststoffteilchen einstellen. Im allgemeinen wird der erste Rückführungsstrom mit einer Rate von 0,2 bis 4 Gewichtsteilen Schlamm pro Gewichtsteil zugeführte Rohkohle rückgeführt und der zweite Rückführungsstrom mit einer Rate von 0,2 bis 4 Gewichtsteilen Schlamm pro Gewichtsteil zugeführte Rohkohle.

Die Eisensulfide (Pyrit, Pyrrhotit) sind wahrscheinlich die entscheidenden katalytischen Substanzen, die im rückgeführten Mineralrückstand enthalten sind. Die Rückführung dieses Materials verbessert die Umwandlung von normalerweise fester gelöster Kohle zu flüssiger Kohlefraktion und gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Die Rückführung von Mineralrückstand ist begrenzt, da sie zu einer Viskositätszunahme führt, die die Pumpfähigkeit des Beschickungsschlammes einschränkt. Die vorliegende Erfindung erreicht eine hohe Ausbeute an Flüssigkohlefraktion ohne übermäßige Rückführung von Mineralrückstand durch Rückführung des Hydroclon-Überlaufstromes zusätzlich zum ersten oder herkömmlichen Schlamm. Die mittlere Teilchengröße im Hydroclon-Überlaufstrom ist kleiner, weshalb diese Teilchen katalytisch wirksamer sind als die Feststoffe im ersten Rückführungsstrom. Die folgenden Bei-

217597 - 19 -

spiele zeigen, daß der Hydroclon-Überlaufstrom hinsichtlich des ersten oder primären Rückführungsstromes stark unabhängig wirkt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Die nachfolgend aufgeführten Tests zeigen die Zugabe von Pyrit und Walzzunder in einem Kohleverflüssigungsverfahren, bei dem eine Schlammrückführung nicht zum Einsatz kommt. Bei diesen Tests wurde ein Kohle-Lösungsmittelverflüssigungs-Verfahren ohne Schlammrückführung sowohl ohne Zusatz als auch mit relativ großen Mengen an zugesetztem, pulverisiertem Pyrit (FeS_2) durchgeführt, das aus der Wasserwäsche der Rohkohle gewonnen wurde, sowie auch mit einer relativ großen Menge an pulverisiertem Walzzunder (Fe_3O_4). Walzzunder wird auf der Oberfläche von Eisen während des Warmwalzens gebildet. Die Eisenoxide haben die Neigung, innerhalb des Verfahrens durch Reaktion mit Schwefelwasserstoff zu sulfidieren. Die Bedingungen und Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

217597 - 20 -

Tabelle 1

(Die Daten wurden veröffentlicht in SOLVENT REFINED COAL (SRG) PROZESS, monatlicher Bericht für Februar 1978. The Pittsburgh & MIDWAY COAL MINING CO., veröffentlicht im März 1978, United States Department of Energy. Contract No. EX-76-C-01.496. FE/496-147 UC-90d, Seite 14.)

Verfahrensbedingungen

Kohle	Pittsburgh-Flöz, gewaschen
Druck	1900 psig (135 kg pro cm ²)
Temperatur	450 °C (842 °F)
Lösungsmittel/Kohle, Gewichtsverhältnis	1,56
Nominelle Schlammverweilzeit	26,6 Minuten
Wasserstoff-Beschickungsrate	33.900 SCF/t Kohle (1,05 m ³ /kg)

Leistungsdaten

Zusatz	keiner Pyrit Pyrit Walzzunder (Fe ₃ O ₄)			
Gesamtzusatz				
Gew.-% der Kohle	0,0	3,0	7,5	4,25
Gesamteisen (Fe) im Beschickungsschlamm (einschl. Fe in der Speisekohle und im Zusatz)				
Gew.-% der Kohle	0,9	2,1	3,9	3,9
Erträge, Gew.-% auf Kohlebasis C ₁ - C ₄	4,9	4,8	5,0	4,5
Gesamtöl (C ₅ 454 °C) (850 °F)	17,7	17,8	18,4	13,6
Normalerweise feste gelöste Kohle (F 454 °C) (850 °F)	62,0	62,9	62,4	65,5
Unlösliche organische Substanz	6,4	6,3	6,7	7,8

217597 - 21 -

Die Daten der Tabelle 1 zeigen, daß in einem Kohle-Lösungsmittelverflüssigungs-Verfahren, das ohne Schlammrückführung durchgeführt wird, die Zugabe relativ großer Mengen an pulverisiertem Pyrit oder Walzzunder die Verfahrensausbeuten nicht verbessern. Die Zugabe von Pyrit hat keinen wesentlichen Einfluß, während die Zugabe von Walzzunder zu einer Verringerung der Ausbeute an Ölfractionen und Kohlenwasserstoffgasen mit der dabei auftretenden Zunahme der Ausbeute an normalerweise fester gelöster Kohle zur Folge hat.

Beispiel 2

Es wurden Tests durchgeführt, die den Einfluß von zugesetztem, pulverisiertem Pyrit zeigen, das bei der Wasserwäsche von Rohkohle erhalten wurde und einem Kohleverflüssigungsverfahren zugesetzt wurde, bei dem keine Schlammrückführung zum Einsatz kommt. Die Bedingungen und Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 2 zusammengefaßt:

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 22 -

Tabelle 2

(Die Daten wurden veröffentlicht in SOLVENT REFINED COAL (SRC) PROCESS, monatlicher Bericht für März 1978, The Pittsburgh & Midway Coal Mining Co., veröffentlicht im April 1978, United States Department of Energy, Contract Nr. EX-76-C-01-496. FE/496-148 UC-90d. Seite 13.)

Speisekohle	Pittsburgh-Flöz (gewaschen)		
Nominelle Verweilzeit (h)	0,99	0,99	1,01
Kohlebeschickungsrate, kg/h/m ³ (lb/hr/ft ³)	339,2 (21,2)	344 (21,5)	340,8 (21,3)
Schlammzusammensetzung (im Beschickungsmischbehälter),			
Gew.-% Kohle	29,3	29,7	30,0
Rückführungsschlamm (mit Lösungsmittel)	68,5	69,4	70,0
Zusatz (Pyrit)	2,2	0,9	0,0
Schlammzusammensetzung (im Speisemischbehälter), Gew.-%			
Kohle	29,3	29,7	30,0
Lösungsmittel (193 bis 454 °C)	23,8	20,9	21,5
Feste gelöste Kohle (F. 454 °C)	26,4	32,7	34,3
Asche (aus dem Rückführungsschlamm)	12,4	9,6	7,4
Unlösliche organische Substanz (aus dem Rückführungsschlamm)	5,9	6,2	6,8
Zusatz (Pyrit)	2,2	0,9	0,0
(Pyrit aus der Kohlewäsche, 85 % Pyrit, 15 % Gestein. Siebgröße 100 % bis 150 %)			

217597 - 23 -

Fortsetzung Tabelle 2:

Speisekohle	Pittsburgh-Flöz (gewaschen)		
Wasserstoffbeschickungsrate			
Gew.-% des Schlammes	4,61	4,62	4,71
Vol./t Kohle	59,3	58,6	59,1
Nominelle Auflösertemperatur, °C	455	455	455
Druck, kp/cm ² (psig)	157,5 (2250)	157,5 (2250)	157,5 (2250)
Ausbeuten, Gew.-% bezogen auf die Kohle			
H ₂ O	6,8	6,0	5,8
CO, CO ₂ , H ₂ S, NH ₃	4,5 ^a	3,8 ^a	3,2
C ₁ - C ₄	17,6	17,2	16,6
Erdölähnliche Fraktion (C ₅ , 193 °C)	11,4	9,4	7,3
Mittleres Destillat (193 bis 249 °C)	7,8	7,9	6,8
Schweres Destillat (249 °C)	25,5	23,6	23,4
Gesamte Ölfraktion (C ₅ - schweres Destillat)	44,7	40,9	37,5
Feste gelöste Kohle (454 °C)	23,5	27,5	29,8
Unlösliche organische Substanz	5,2	5,2	5,9
Asche	6,2 ^b	6,1 ^b	6,4
Insgesamt	108,5 ^c	106,8 ^c	105,2
Reagierter Wasserstoff (Gasgleichgewicht)	5,8	5,8	5,2
MAF-Umwandlung, %	94,5	94,4	93,7

- a) Enthält Schwefelwasserstoff, der aus dem zugesetzten Pyrit herrührt.
- b) Korrigiert auf Asche, die aus dem zugesetzten Pyrit stammt.
- c) Infolge des zugesetzten Pyrits ist die Summe nicht gleich 100 + % H₂.

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 24 -

Die Daten in Tabelle 2 zeigen, daß in einem Kohleverflüssigungsverfahren, bei dem die Rückführung eines Produktschlammes zum Einsatz kommt, die Zugabe von Pyrit aus der Wasserwäsche der Kohle einen wesentlichen Einfluß auf das Verfahren hat. Die Daten zeigen, daß bei 0,0, 0,9 und 2,2 Gewichtsprozent zugesetztem Pyrit die Ausbeuten an minderwertiger, normalerweise fester gelöster Kohle bei 29,8, 27,5 und 23,5 Gewichtsprozent liegen und die Ausbeuten an hochwertigem C₅-Destillat bei 37,5, 40,9 bzw. 44,7 Gewichtsprozent. Die Zugabe von Pyrit übt daher einen im wesentlichen vorteilhaften Einfluß auf ein Kohle-Lösungsmittelverflüssigungs-Verfahren unter Einsatz der Schlammrückführung aus. Im Gegensatz dazu zeigen die Daten der Tabelle 1, daß eine Zugabe von noch größeren Mengen Pyrit keinen wesentlichen Einfluß auf ein Verfahren hat, bei dem eine Schlammrückführung nicht eingesetzt wird.

Somit zeigen die Daten der Tabellen 1 und 2, daß der Einsatz eines Schlammrückführungsstromes die katalytische Wirksamkeit des zugesetzten Pyrits erhöht, während das Pyrit auch dann nicht katalytisch wirksam wird, wenn es in noch größerer Menge bei Abwesenheit einer Schlammrückführung zugegeben wird.

Beispiel 3

Die Daten wurden aufgenommen, um die Teilchengrößenverteilung des Pyrits und des Walzzunders, ausgedrückt in Form des Teilchendurchmessers in Mikrometer, zu ermitteln, die in den Tests der Beispiele 1 und 2 dem Kohleverflüssigungsverfahren zugesetzt wurden. Die Daten wurden ebenfalls aufgenommen, um das spezifische Gewicht und die Teilchengrößenverteilung der Mineralteilchen (Mineralrückstandsteilchen umfassen anorganische Mineralien plus ungelöste organische

23. 6. 1980
AP C 10 G/217 597
56 515 11

217597 - 2 5 -

Substanz) zu zeigen, die aus der Speisekohle in zwei typischen Kohleverflüssigungsverfahren erzeugt wurden, bei denen keine Schlammrückführung zum Einsatz kam. Schließlich wurden die Daten auch aufgenommen, um die Teilchengrößenverteilung und das spezifische Gewicht der Teilchen des Mineralrückstandes zu zeigen, die aus der Speisekohle erzeugt wurden und im Abgang eines typischen Kohleverflüssigungsverfahrens unter Einsatz der Schlammrückführung enthalten sind. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 3 zusammengefaßt:

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 26 -

Tabelle 3

Gewichtsprozent der Teilchen unter der angezeigten Größe

Durchmesser i. Mikrometer	Walzzun- der pulverisi- erter Zusatz	Pyrit pulveri- sierter Zusatz	Mineralrückstand aus der Speise- kohle i. Proz. ohne Schlamm- rückführung		Mineralrück- stand aus d. Speisekohle in Proz. mit Schlammrück- führung
			A	B	
0,5	0,5 %	7 %	1,5 %	2,5 %	7 %
1	1,5 %	11 %	7,5 %	8,5 %	15 %
2	7,5 %	16,5 %	25 %	26 %	36 %
3	15 %	22 %	43 %	40 %	56 %
4	23 %	26 %	55 %	50 %	70 %
5	31 %	29 %	63 %	56 %	80 %
8	52,5 %	38 %	72 %	64 %	93 %
10	65 %	42 %	73 %	67 %	96 %
20	94 %	58 %	77 %	72 %	99 %
30	99 %	70 %	79 %	77 %	100 %

Mittl.
spezif.
Gewicht
der Teil-
chen, in
g/cm³ bei
30 °C

5,38 4,17 2,48 2,66 1,9

Spezif.
Gewicht
d. Test-
flüssig-
keit, in
g/cm³ bei
30 °C

1,08 1,08 1,08 1,08 1,12

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597

- 27 -

Die Tabelle 3 zeigt, daß die Teilchen des Walzzunders in den Tests der Tabellen 1 und 2 im Beschickungszustand zum Kohleverflüssigungsverfahren eine etwas größere Teilchengröße aufweisen und die zugesetzten Pyritteilchen eine etwas größere Teilchengröße haben als die typischen Teilchengrößen von mineralischen Rückstandsteilchen, die aus der Speisekohle in einem Kohleverflüssigungsverfahren ohne Schlammrückführung erzeugt werden. Tabelle 3 zeigt weiterhin, daß die Teilchen des Mineralrückstandes, die aus der Speisekohle erzeugt werden und im Abgang eines Verfahrens unter Einsatz der Schlammrückführung enthalten sind, kleiner sind als die Teilchen des Mineralrückstandes, die aus der Speisekohle in Verfahren erzeugt werden, bei denen eine Schlammrückführung nicht zum Einsatz kommt. Tabelle 3 zeigt schließlich, daß der größte Unterschied zwischen dem mittleren spezifischen Gewicht der Teilchen und dem spezifischen Gewicht der Testflüssigkeit (das nahe dem spezifischen Gewicht der Kohleflüssigfraktion liegt, die normalerweise zusammen mit den Teilchen auftritt) im Falle des zugesetzten Walzzunders und Pyrits auftritt und eine kleinere Differenz zwischen diesen spezifischen Gewichten im Falle des Mineralrückstandes zu sehen ist, der aus der Speisekohle in einem Kohleverflüssigungsverfahren ohne Schlammrückführung erzeugt wird, und die geringste Differenz zwischen diesen spezifischen Gewichten in einem Kohleverflüssigungsverfahren auftritt, bei dem eine Schlammrückführung zum Einsatz kommt.

Beim Betrieb eines Hydroclons zur Trennung von kleinen und großen Teilchen tritt ein maximales Trennungsvermögen auf, wenn kleine Teilchen entfernt werden mit einem geringen Gradienten des spezifischen Gewichts im Vergleich zur vorliegenden Flüssigkeit aus großen Teilchen mit einem starken Gradienten des spezifischen Gewichts. Die Daten der Tabelle 3 zeigen, daß ein Kohleverflüssigungsverfahren unter Einsatz

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

21 7597 - 28 -

der Schlammrückführung Teilchen erzeugt, die eine kleinere Teilchengröße und einen größeren Gradienten des spezifischen Gewichts aufweisen als in einem ähnlichen Verfahren ohne die Stufe der Schlammrückführung. Die Daten der Tabelle 3 zeigen somit, daß zugesetzte Eisenverbindungen eine katalytische Wirksamkeit in den Tests des Beispiels 2 ergeben, nicht aber in den Tests des Beispiels 1, was darauf zurückzuführen ist, daß die Rückführungsoperation die Teilchengröße der zugesetzten Feststoffe reduziert. Offensichtlich fördert die Rückführungsoperation die chemische Reaktion zwischen anorganischen Mineralien und Schwefelwasserstoff, Wasserstoff oder anderen Stoffen in der Reaktionsumgebung, die die Neigung haben, die Teilchengröße, Dichte und Zusammensetzung suspendierter, potentiell katalytischer Teilchen zu verändern.

Es ist die Entdeckung der vorliegenden Erfindung, daß die zugesetzten Teilchen potentiell katalytischer Stoffe, wie beispielsweise Eisensulfide, die katalytisch nicht wirksam sind oder die eine nur minimale katalytische Wirksamkeit aufweisen, eine Reduktion ihrer Teilchengröße und/oder ihres spezifischen Gewichts erfahren oder aber eine Umwandlung in einen chemisch aktiveren Zustand und unter dem Einfluß der wiederholten Rückführung in einen hochaktiven katalytischen Zustand übergeführt werden. Die katalytische Aktivität eines Feststoff-Katalysators nimmt mit seiner Teilchenoberfläche zu, und die äußere Oberfläche eines Teilchens wächst mit abnehmendem Teilchendurchmesser. In einem Kohleverflüssigungsverfahren unter Einsatz eines Betriebes mit einmaligem Durchlauf haben die Teilchen des zugesetzten Walzzunders oder Pyrits im Beschickungszustand eine offensichtlich zu große Teilchengröße, um katalytisch wirksam zu sein. Unter dem Einfluß der wiederholten Rückführung in den Tests der Tabelle 2 wurden die Teilchen des zugesetzten Pyrits offensichtlich in ihrer Teilchengröße und Dichte verringert und

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 29 -

in einen chemischen Zustand übergeführt, in dem sie katalytisch aktiv sind oder zumindest katalytisch aktiver im Vergleich zum Mineralrückstand, der aus der Gangart der Speisekohle erzeugt wird.

Die vorliegende Erfindung setzt zur Vergrößerung des entdeckten Effektes der Rückführung auf die Teilchengröße und das spezifische Gewicht der rückgeführten katalytischen Teilchen einen Hydroclon ein. Die katalytisch beeinflussten Teilchen können aus der Speisekohle erzeugt werden oder aber injiziert werden. Der Hydroclon erreicht die bevorzugte Rückführung relativ kleiner Teilchen, insbesondere solcher, die einen relativ kleinen Gradienten des spezifischen Gewichts der Teilchen haben, um dadurch die Konzentration der Teilchen innerhalb des Verfahrens zu erhöhen.

Es ist die Entdeckung des vom Rückführungsstrom auf die zugesetzten oder in situ erzeugten Teilchen im Kohleverflüssigungsverfahren, wie er in Tabelle 3 demonstriert wurde, ausgeübten Einflusses, der die Intensivierung dieses Vorteils möglich macht.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Hydroclon parallel mit einem primären Schlammrückführungsstrom betrieben und der Hydroclon-Überlaufstrom parallel mit oder in Mischung mit dem primären Rückführungsstrom rückgeführt. Der Hydroclon-Überlaufstrom konzentriert selektiv die relativ kleinen Teilchen mit geringer Dichte des Zusatzes oder Mineralrückstands zur Rückführung und sondert selektiv die größeren Teilchen mit höherer Dichte aus der Kohleverflüssigungszone aus. Der Hydroclon-Überlaufstrom erhöht daher selektiv den Anteil der relativ kleinen Teilchen an dem Gesamtfeststoffgehalt im gesamten Rückführungsstrom

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 30 -

sowie in der Verflüssigungszone und reduziert damit den mittleren Teilchendurchmesser im Rückführungsschlamm.

Ob die katalytischen Feststoffe aus einem zugesetzten, katalytischen Mineral bestehen oder aus Mineralrückstand, der aus der Speisekohle erzeugt wird, oder aus beidem, das vorliegende Verfahren setzt eine entdeckte induzierte Reduktion der mittleren Teilchengröße dieser Feststoffe ein und verstärkt diesen Effekt zur Erlangung einer verbesserten katalytischen Aktivität der Feststoffe. Der Effekt der induzierten Teilchengrößenreduktion wird durch die wechselseitig abhängige Operation eines primären, rückgeführten Schlammstromes und einer Schlammrückführung im Hydroclon-Überlaufstrom verstärkt. Diese Rückführungsströme fließen parallel und außerhalb der Verflüssigungszone. Damit diese Rückführungsströme in gegenseitiger Abhängigkeit zur Verstärkung der Teilchengrößenreduktion der Verfahrensfeststoffe zur Wirkung kommen können, müssen die Verfahrensfeststoffe ausreichend klein sein, um innerhalb der Verfahrensschlammströme im wesentlichen ohne dauerhafte Ansammlung der Feststoffe innerhalb des Reaktors zurückgehalten und transportiert werden zu können. Die permanente Ansammlung oder Ablagerung der Feststoffe innerhalb des Reaktors (z. B. ein Festbettkatalysator) würde zu einer ineffizienten Beanspruchung vom Reaktorraum durch relativ große Teilchen führen, deren Unfähigkeit aus dem Reaktor zu fließen, ihre Mitwirkung gemäß der vorliegenden Erfindung verhindert. Darüber hinaus können relativ große Teilchen, die dauerhaft innerhalb eines Reaktors bleiben, zu einer Teilchenvergrößerung neigen, indem auf ihnen kleinere, zirkulierende Teilchen abgelagert werden, so daß die Verweilzeit der Feststoffe innerhalb des Reaktors auf die Teilchengröße einen Einfluß ausüben können, der dem Teilchengrößen reduzierenden Effekt des vorliegenden Verfahrens entgegen gerichtet ist.

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

21 7597 - 31 -

Der voneinander abhängige Betrieb eines rückgeführten primären Schlammstromes und eines rückgeführten Schlammstromes des Hydroclon-Überlaufs verringert den mittleren Durchmesser der Feststoffteilchen des Verfahrens und gewährt dadurch einen verbesserten katalytischen Effekt innerhalb des Verfahrens bei einer vorgegebenen Rückführungsrate der Gesamtfeststoffe. Der verstärkte katalytische Effekt führt zu einer erhöhten Ausbeutung an Flüssigkohlefraktion bei einer vorgegebenen Rückführungsrate an Gesamtfeststoffen. Die Erfindung kann auch dadurch verkörpert werden, daß man innerhalb des Verfahrens den verringerten Teilchendurchmesser bei einer konstanten katalytischen Aktivität beläßt, indem eine reduzierte Rückführungsrate der Feststoffe eingesetzt wird. Bei einer vorgegebenen Grenzkonzentration von Feststoffen im Speisekohlemischbehälter ermöglicht die letztere Verkörperung eine erhöhte Speisekohlenzugabe, wodurch die Kapazität der Anlage erhöht wird.

Damit die rückgeführten Mineralien ihren ganzen Einfluß auf das Verflüssigungsverfahren ausüben können, ist es erforderlich, daß die Mineralien sowohl durch die Vorerhitzerzone als auch durch die Auflöserzone des Verflüssigungsverfahrens geführt werden. Das Kohleverflüssigungsverfahren beginnt in der Vorerhitzerzone und wird in der Auflöserzone fortgeführt. Der größte Teil der Auflösung der Speisekohle erfolgt innerhalb der Vorerhitzerzone. Es werden freie Radikale gebildet und mit Wasserstoff in der Vorerhitzerzone abgefangen, was auf die darin stattfindenden Depolymerisationsreaktionen zurückzuführen ist. Die aufgelöste, normalerweise feste gelöste Kohle unterliegt einer Hydrocrackung zu flüssiger Kohle und Wasserstoffgasen in der Auflöserzone. Da der größte Teil der Auflösung der Rohkohle in der Vorerhitzerzone erfolgt, werden die meisten der Mineralrückstandsteilchen aus der Kohlegangart der Vorer-

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 32 -

hitzerzone freigesetzt, während die Mineralrückstandsteilchen in der Auflöserzone die Hydrocrackung der normalerweise festen gelösten Kohle, wie sie in der Vorerhitzerzone gebildet wird, zu flüssiger Kohle und Kohlenwasserstoffgasen katalysieren.

Beispiel 4

Die nachfolgend ausgeführten Daten zeigen, daß der Durchmesser der Mineralrückstandsteilchen, angegeben in Mikrometer, die aus der Gangart der Speisekohle innerhalb eines Kohleverflüssigungsprozesses gebildet werden, unabhängig von dem Einfluß eines Schlammrückführungsstroms zum Teil charakteristisch für die Speisekohle ist. Die Daten der Tabelle 4 zeigen die Teilchengrößenverteilung der Teilchen des Mineralrückstandes, die während der Lösungsmittelverflüssigung einer Kohle aus einem Pittsburgh-Flöz und einer Kohle aus Kentucky gebildet werden, und zwar in unabhängigen Verfahren, bei denen eine Schlammrückführung nicht zum Einsatz kommt.

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 33 -

Tabelle 4

Volumenprozentteilchen unter der angegebenen Größe

Teilchendurch- messer in Mikrometer	Kentucky-Kohle Volumenprozent	Kohle aus dem Pittsburgh-Flöz Volumenprozent
2	9	5,5
3	40	12
4	71	18
5	88	25
6	93	30
10	98	51
15	99	70
20	99,3	82

(Aus einer Graphik, die veröffentlicht wurde vom Electric Power Research Institute in SRC QUARTERLY REPORT NO. 1, Analysis of Operations Runs 62 bis 70, 1. Januar bis 31. März 1976. Pilotanlage zur Lösungsmittelraffination von Kohle; veröffentlicht am 25. Juni 1976, Seite 122.)

23. 6. 1980

AP G 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 34 -

Die Daten der Tabelle 4 zeigen, daß der prozentuale Volumenanteil der Teilchen mit einem Durchmesser von weniger als 5 Mikrometer bei der Kentucky-Kohle im Vergleich zur Kohle aus dem Pittsburgh-Flöz etwa um das 3,5fache größer ist. Es ist allgemein bekannt, daß das Erzeugnis der Lösungsmittelverflüssigung einer Kentucky-Kohle eine relativ höhere Ausbeute an Flüssigkohle, bezogen auf normalerweise feste gelöste Kohle, bringt als im Vergleich dazu das Erzeugnis der Lösungsmittelverflüssigung einer Kohle aus dem Pittsburgh-Flöz.

In einer unabhängigen erfindungsgemäßen Verkörperung wird zur Abtrennung und Verstärkung eines katalytischen Effekts von kleineren Teilchen, die aus einer der Vielzahl von Speisekohlen gebildet werden, ein Hydroclon eingesetzt. Die kleineren Teilchen des Mineralrückstandes, die aus einer der Speisekohlen gebildet werden, haben die Neigung, sich im Hydroclon-Überlaufstrom zu konzentrieren, während sich die durch die anderen Speisekohlen erzeugten größeren Teilchen eher im Unterlaufstrom des Hydroclons konzentrieren. Der dadurch erfolgende Aufbau von relativ kleinen, katalytisch aktiven Teilchen im Rückführungsstrom kann es möglich machen, das Gesamtgewicht des zurückzuführenden Mineralrückstandes mit einem vorteilhaften Effekt auf die Verfahrensausbeuten zu verringern. In dieser erfindungsgemäßen Verkörperung wird eine Vielzahl von Speisekohlen einem Verfahren zugeführt, worin der mittlere Durchmesser der Teilchen des Mineralrückstandes, die aus der Gangart einer der Speisekohlen gebildet werden, erheblich kleiner ist als der mittlere Durchmesser der Teilchen des Mineralrückstandes, die aus der Gangart der übrigen Speisekohlen gebildet werden. Der Hydroclon hat die Neigung, den Anteil der kleineren Teilchen des Mineralrückstandes im Rückführungsstrom so zu erhöhen, daß die Konzentration der rückge-

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 35 -

fürhten Mineralrückstandsteilchen, die sich aus einer der Speisekohlen ergeben, erhöht wird. In dieser erfindungsgemäßen Verkörperung macht die Kohle, von der die kleineren Teilchen herrühren, mindestens 5 oder 10 und möglichst mindestens 20, 30 oder 50 Gewichtsprozent auf Trockenbasis der Gesamtspeisekohle des Verfahrens aus. Der verbleibende Teil der Gesamtspeisekohle besteht aus einer oder mehreren Speisekohlen, die Mineralrückstandsteilchen mit einer größeren oder einer unterschiedlichen mittleren Teilchengröße erzeugen.

In einer weiteren unabhängigen, erfindungsgemäßen Verkörperung wird ein fremder katalytischer Feststoff oder werden Feststoffe zum Lösungsmittel-Kohleverflüssigungs-Verfahren zugegeben, und zwar mit einer mittleren Teilchengröße im Beschickungszustand, die kleiner ist als der mittlere Durchmesser der in situ aus der Gangart der Speisekohle im Betrieb mit einmaligem Durchlauf erzeugten Teilchen ohne das Hilfsmittel der Schlammrückführung. Das bei der Wasserwäsche der Speisekohle des Verfahrens oder der Wasserwäsche der Kohle aus einer anderen Kohlengrube erhaltene Pyrit stellt einen derartigen geeigneten katalytischen Feststoff dar. Oftmals werden Kohlen einer Wasserwäsche zur Herabsetzung des Schwefelgehaltes unterzogen, da eine Kohle bei der Pyritextraktion während der Wasserwäsche Schwefel verliert. Obgleich eisenhaltige Stoffe die Neigung haben, katalytisch aktiv zu sein, können auch andere katalytisch aktive Zusätze eingesetzt werden, die Metalle der Gruppen VI und VIII enthalten. Der mittlere Durchmesser im Beschickungszustand derartiger Fremdstoffteilchen ist vorteilhafterweise kleiner als 3 Mikrometer und vorzugsweise kleiner als 1 oder 2 Mikrometer. Ein besonders vorteilhafter, mittlerer Teilchengrößenbereich im Beschickungszustand ist unterhalb von 2 Mikrometern und kann zwischen etwa 0,1 und 1 Mikrometern

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 36 -

liegen. Die relativ kleine Teilchengröße der Fremdstoffteilchen erlaubt ihnen, im Überlaufstrom des Hydroclons in einem größeren Gewichtsanteil abgetrennt zu werden als eine äquivalente Gewichtsmenge dieser Teilchen, die im Beschickungszustand dem auf der Speisekohle erzeugten Mineralrückstand zugegeben werden. Dadurch kommt es zu einem gemeinsamen Effekt zwischen der relativ kleinen Teilchengröße der katalytischen Fremdstoffe und dem Einsatz des Hydroclons.

Die Teilchengröße der festen Fremdstoffe kann mit Hilfe mechanischer Maßnahmen wie dem Pulverisieren oder Mahlen oder durch chemische Methoden wie der Auflösung und Ausfällung vor Zugabe zum Verfahren reguliert werden.

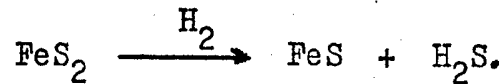
Feste Fremdstoffe lassen sich so auswählen, daß während der wiederholten Rückführung unter Verfahrensbedingungen die Feststoffe unter Zerfall und Bildung von Teilchen reagieren, deren mittlerer Durchmesser so klein ist wie (oder kleiner ist als) der mittlere Durchmesser der Teilchen, die bei der Rückführung von Mineralrückstand erzeugt werden, der aus der Speisekohle kommt. Der mittlere Teilchendurchmesser im Beschickungszustand von fremden Feststoffen dieses Typs kann größer sein als der mittlere Teilchendurchmesser der aus der Speisekohle erzeugten, rückgeführten Teilchen, obgleich der mittlere Durchmesser im Beschickungszustand ebenfalls kleiner sein kann als (oder gleich groß sein kann wie) der mittlere Durchmesser der rückgeführten Teilchen, die von der Speisekohle erzeugt werden. Innerhalb des Verfahrens können beim Zerfall der fremden Feststoffe unter wiederholter Rückführung zahlreiche Reaktionen ablaufen. So kann beispielsweise von außen zugeführtes Pyrit bei der wiederholten Rückführung auf dem Wege der folgenden Reduktionsreaktion einem Zerfall unterliegen:

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 37 -



Weitere Zerfallsreaktionen unter Teilnahme von Pyrit oder anderen Zusätzen können ebenfalls auftreten. So können beispielsweise bei der wiederholten Rückführung Eisenoxide zersetzender Sulfidierungsreaktionen unterliegen, um Eisen-(III)-Sulfid zu bilden, wonach zersetzende Reduktionsreaktionen unter Erzeugung von Eisen-(II)-Sulfid folgen können.

Beispiel 5

Die Daten der Tabelle 2 zeigen, daß bei einem Kohleverflüssigungsverfahren unter Einsatz der wiederholten Schlammrückführung mit Zugabe von Pyrit in unterschiedlichen Mengen oder, was das Gleiche ist, mit Rückführung eines Hydroclon-Überlaufstroms unter verschiedenen Geschwindigkeiten, der kleine Teilchen des Mineralrückstandes aus dem Verfahren enthält, zu einer Verringerung der Menge an normalerweise fester gelöster Kohle im Speisemischbehälter führen. Da die normalerweise feste gelöste Kohle im Speisemischbehälter direkt vom rückgeführten Schlamm kommt und da der nicht rückgeführte Anteil dieses Rückführungsschlammes die kohlenwasserstoffhaltige Beschickung für die Vergasungszone darstellt, die mit der Verflüssigungszone in der bereits beschriebenen Weise integriert ist, spiegelt sich die herabgesetzte Konzentration der normalerweise festen gelösten Kohle im Speisemischbehälter durch eine reduzierte Beschickung an normalerweise fester gelöster Kohle in dem Vergaser wider. Eine derart herabgesetzte Vergaserbeschickungslast ist besonders vorteilhaft, da - wie bereits ausgeführt - ein hoher thermischer Wirkungsgrad in einem integrierten Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahren geringere Ausbeuten an normalerweise fester gelöster Kohle erfordert als dieses manchmal in einem Kohleverflüssigungsverfahren erreichbar

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

21 7597

- 38 -

ist, das unter den einschränkenden Bedingungen der Pumpfähigkeit des Schlammes betrieben werden muß.

Die Daten der Tabelle 2 zeigen daher, daß die vorliegende Erfindung mit großem Vorteil in einem integrierten Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahren eingesetzt werden kann, worin ein Teil des normalerweise festen gelösten Kohleschlammes rückgeführt wird und der verbleibende Teil den Beschickungsschlamm für einen Vergaser darstellt. Nach den Methoden des bisherigen Standes der Technik enthalten der rückgeführte Schlamm und der Beschickungsschlamm für den Vergaser äquivalente Teilchengrößenverteilungen. In Übereinstimmung mit dem vorliegenden Verfahren werden jedoch die suspendierten Teilchen im normalerweise festen gelösten Kohleschlamm mindestens zum Teil der Teilchengröße nach ausgesondert, wobei der rückgeführte Schlammanteil relativ reicher ist an kleineren Teilchen und der Beschickungsschlamm für den Vergaser relativ reicher ist an größeren Teilchen im Vergleich zur Teilchengrößenverteilung im ungeteilten Produktschlamm. Die Aussonderung nach der Größe der Schlamnteilchen bewirkt einen neuartigen Freiheitsgrad in der Überwachung eines integrierten Verflüssigungs-Vergasungsverfahrens, mit dem die Verringerung der Ausbeute an normalerweise fester gelöster Kohle in einem Verfahren möglich ist, der normalerweise Beschränkungen in der Feststoffkonzentration hinsichtlich der Pumpfähigkeit unterliegt.

Fig. 2 zeigt ein Schema eines integrierten Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahrens unter Einsatz der hierin beschriebenen Merkmale. Wie in Fig. 2 gezeigt wird, wird pulverisierte, nasse Rohkohle durch Leitung 1 zur Kohlevortrocknungszone 2 geleitet. Im Bedarfsfalle kann auch eine nasse Rohkohle, die relativ kleine Teilchen von Mineral-

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 39 -

rückstand bei der Auflösung erzeugt, über die Leitung 112 zugesetzt werden. Wärme wird durch Leitung 3 in die Vortrocknungszone 2 eingeführt und der durch die Trocknung der Kohle entstehende Wasserdampf über Leitung 4 entfernt. Die teilweise getrocknete Speisekohle wird sodann durch Leitung 5 in den Mischbehälter gegeben, der mit Hilfe eines Rührwerkes 7 gerührt wird. Im Bedarfsfall kann ein katalytischer Zusatz wie Pyrit über die Leitung 114 in den Behälter 6 gegeben werden, dessen Teilchen eine Umwandlung zu kleineren mittleren Teilchendurchmessern durchgemacht haben oder durchmachen als der Durchmesser des Mineralrückstandes, der von einer oder von beiden Speisekohlen erzeugt worden ist.

Der Mischbehälter 6 wird unter einem Druck von etwa 7,6 cmWS gehalten. Die Temperatur im Mischbehälter liegt zwischen 150 °C und 260 °C (300 °F und 500 °F). Die Wärme wird in den Mischbehältern 6 über den heißen Lösungsmittel enthaltenden Rückführungsschlamm gegeben, der durch die Leitung 14 eintritt. Der Rückführungsschlamm in Leitung 14 ist im wesentlichen frei von Kohlenwasserstoffen, die unterhalb der Temperatur im Mischbehälter 6 sieden. Die im wesentlichen vollständige Trocknung der Speisekohle wird im Behälter 6 erreicht. Der durch die Trocknung der Speisekohle zusammen mit anderen Gasen entstehende Wasserdampf wird über die Leitung 8 zum Erhitzen der Wiederaufbereitungszone 9 abgetrieben. Die Wärme wird in Zone 9 mit Hilfe einer Kühlflüssigkeit wiedergewonnen, wie beispielsweise Kesselspeisewasser, das durch Leitung 10 kommt. Das Kondensat wird aus der Zone 9 über die Leitung 11 abgenommen, während Schwefelwasserstoff und sämtliche eingeschlossenen Kohlenwasserstoffgase über die Leitung 12 abgenommen werden.

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597

- 40 -

Etwa 1,5 bis 4 Gewichtsteile des rückgeführten Schlammes bezogen auf trockene Speisekohle kommen durch die Leitung 14 in den Mischbehälter 6. Der Abgangsschlamm des Mischbehälters 6 in Leitung 16 ist im wesentlichen wasserfrei und hat eine begrenzte Feststoffkonzentration. Der Schlamm in Leitung 16 wird mit Hilfe einer Kolbenpumpe 18 gepumpt und mit dem rückgeführten Wasserstoff sowie dem frisch zugesetzten Wasserstoff vermischt, der durch die Leitung 20 sowie durch die Leitung 92 kommt, bevor er den Röhrenvorerhitzerofen 22 passiert, von dem er mit der Leitung 24 in die Auflöserzone 26 geführt wird.

Die Temperatur der Reaktionsteilnehmer in der Vorerhitzer-
ausgangsleitung 24 beträgt etwa 371 °C bis 404 °C (etwa
700 °F bis 760 °F). Bei dieser Temperatur wird die Kohle
im rückgeführten Lösungsmittel partiell aufgelöst, werden
Teilchen des Mineralrückstandes aus der Kohlegangart frei-
gesetzt und beginnen gerade die exothermen Reaktionen der
Hydrierung und Hydrocrackung. Während die Temperatur des
Schlammes allmählich entlang der Länge der Rohre im Vor-
erhitzer 22 ansteigt, bleibt der Schlamm innerhalb der
Auflöserzone 26 im allgemeinen auf einer insgesamt gleich-
förmigen Temperatur. Die durch die Reaktionen der Hydrie-
rung und Hydrocrackung in der Auflöserzone 26 erzeugte
Wärme hält die Temperatur der Reaktionsteilnehmer in einem
Bereich zwischen 339 °C und 466 °C (840 °F und 870 °F).
Der Abschreckwasserstoff, der durch Leitung 28 kommt, wird
in die Auflöserzone 26 an einer Vielzahl von Stellen einge-
düst, um die Temperatur der Reaktion zu regeln und den Ein-
satz der exothermen Reaktionen zu fördern. Das Verhältnis
von Gesamtwasserstoff zu trockener Speisekohle liegt bei
etwa 1,24 m³/kg (40.000 SCF/t).

Der Abgang der Auflöserzone 26 passiert die Leitung 29 und
gelangt in das Dampf-Flüssigkeits-Abscheidesystem 30. Der

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

21 7597 - 41 -

heiße, überhitzte Dampf aus diesen Abscheidern wird in einer Reihe von Wärmeaustauschern und zusätzlichen Dampf-Flüssigkeitstrennstufen gekühlt (nicht gezeit) und über die Leitung 32 abgenommen. Das flüssige Destillat aus dem Dampf-Flüssigkeitsabscheider 30 passiert die Leitung 34 und gelangt in die Fraktionierkolonne 36 für die Destillation unter Atmosphärendruck. Das nichtkondensierte Gas in Leitung 32 besteht aus nichtreagiertem Wasserstoff, Methan und anderen leichten Kohlenwasserstoffen sowie Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid. Der in einer Sauergasaufbereitungsanlage 38 wiederaufbereitete Schwefelwasserstoff wird zu elementarem Schwefel umgewandelt, der aus dem Verfahren über die Leitung 40 herausgenommen wird. Ein Teil des gereinigten Gases wird durch die Leitung 42 zur Weiterverarbeitung in Gefrierabscheider 44 zur Entfernung des größten Teiles des Methans und Ethans als Ferngas geleitet, das durch die Leitung 46 abgezogen wird, sowie zur Entfernung von Propan und Butan als Flüssiggas, das durch die Leitung 48 abgezogen wird. Der gereinigte Wasserstoff (90 %ig rein) in Leitung 50 wird mit dem übrigen Gas aus der Sauergasaufbereitungsstufe 38 in Leitung 52 gemischt und stellt in Leitung 54 den rückgeführten Wasserstoff für das Verfahren dar.

Der Restschlamm aus dem Dampf-Flüssigkeitsabscheider 30 passiert die Leitung 55 und wird in die Ströme in Leitung 56 und 57 unterteilt. Der Strom 55 umfaßt den primären Rückführungsschlamm und enthält Lösungsmittel, normalerweise feste gelöste Kohle und katalytischen Mineralrückstand. Der Strom 56 enthält zwischen etwa 5 und 40 Gewichtsprozent Mineralrückstand. Die Teilchen des Mineralrückstandes im Strom 56 haben einen mittleren Durchmesser zwischen 1 Mikrometer und 10 Mikrometern. Es gibt zwischen 0,2 und 4 Gewichtsprozent des Stromes 56 bezogen auf den

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 42 -

Gewichtsanteil trockener Speisekohle. Von dem durch die Leitung 57 kommenden nichtrückgeführten Schlamm wird ein Teil durch die Leitung 58 zur Fraktionierkolonne 36 für die atmosphärische Destillation zur Trennung der Hauptprodukte des Verfahrens geschickt. Ein weiterer Teil des nichtrückgeführten Schlammes wird durch die Leitung 59 geleitet und gelangt tangential in den Hydroclon 60, worin er in einen feststoffarmen Überlaufstrom geteilt wird, der durch die Leitung 61 geht, sowie einen feststoffreichen Unterlaufstrom, der durch die Leitung 62 geht. Der feststoffarme Überlaufstrom enthält zwischen 0,2 und 10 Gewichtsprozent Mineralrückstand in einem mittleren Durchmesser zwischen 0,5 und 5 Mikrometern. Pro Gewichtsteile der trockenen Speisekohle gibt es etwa 0,2 bis 4 Gewichtsteile des Stromes 61. Die Ströme in den Leitungen 56 und 61 werden entweder in der Leitung 14 zur Rückführung im Speisemischbehälter 6 in der gezeigten Weise vereinigt, oder sie können unabhängig voneinander in den Mischbehälter 6 rückgeführt werden. Die Ströme in den Leitungen 56 und 61 liegen bei einer Temperatur oberhalb der Temperatur im Mischbehälter 6, so daß sie im wesentlichen das gesamte in der Kohle im Mischbehälter 6 enthaltene Wasser erhitzen und entfernen.

Die Ströme in den Leitungen 57 und 62 werden in der Leitung 58 zur Überleitung in die Fraktionierkolonne 36 für die atmosphärische Destillation vereinigt. Der Schlamm in der Fraktionierkolonne 36 wird bei Atmosphärendruck destilliert, um über Kopf einen erdölähnlichen Strom durch Leitung 63 abzunehmen, ein mittleres Destillat durch Leitung 64 und einen unteren Strom durch Leitung 66. Der Bodenstrom in Leitung 66 gelangt in die Vakuumdestillationskolonne 68. Eine Mischung von Heizöl, das aus der Fraktionierkolonne 36

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 43 -

unter Atmosphärendruck über Leitung 64 wiedergewonnen wird, sowie ein mittleres Destillat, das in der Vakuumkolonne 68 aufbereitet und über Leitung 70 abgeführt wird, machen das wesentliche Heizölprodukt des Verfahrens aus und werden über Leitung 72 zurückgewonnen.

Die Böden der Vakuumkolonne 68, die die gesamte normalerweise feste gelöste Kohle enthalten, ungelöste organische Substanz sowie anorganische mineralische Stoffe, im wesentlichen ohne jegliches flüssiges Destillat zwischen 193 °C und 454 °C (380 °F und 850 °F) (oder Kohlenwasserstoffgase) werden durch die Leitung 74 direkt zur partiellen Oxydationsvergaserzone 76 geleitet. Stickstofffreier Sauerstoff für den Vergaser 76 wird in einer Sauerstoffaufbereitungsanlage 78 hergestellt und durch die Leitung 80 in den Vergaser 76 eingeleitet. Der Dampf wird über die Leitung 82 dem Vergaser 76 zugeführt. Der Mineralgehalt der Speisekohlen, die durch die Leitungen 1 und 112 zugeführt werden, sowie der durch Leitung 115 geförderte Pyrit wird aus dem Verfahren als inerte Schlacke über die Leitung 84 entfernt, die am Boden des Vergasers 76 abgenommen wird. Das Synthesegas wird im Vergaser 76 erzeugt und ein Teil davon durch die Leitung 86 in den Reaktor 88 geleitet, in dem durch Verdrängungsreaktion Dampf und Kohlenmonoxid zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgewandelt werden, wonach eine Sauerstoffentfernungszone 89 zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid folgt. Der gereinigte Wasserstoff (90 bis 100 % rein) wird sodann mit Hilfe eines Kompressors 90 auf Verfahrensdruck komprimiert und durch die Leitung als Frischwasserstoff für die Vorerhitzerzone 22 und die Auflöserzone 26 geschickt.

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

21 7597 - 44 -

Die Verfahrensausbeute wird verbessert, wenn die Menge des Synthesegases, die im Vergaser 76 erzeugt wird, nicht nur für die Lieferung des gesamten im Verfahren benötigten molekularen Wasserstoffs ausreicht, sondern auch, um ohne eine Methanierung oder andere Umwandlungsstufen mit zwischen 5 und 100 % der Gesamtwärme und des Energiebedarfs des Verfahrens zu versorgen. An dieser Stelle gilt der Teil des Synthesegases, der nicht in den Reaktor für die Verdrängungsreaktion strömt, in die Leitung 94 zur Sauergasentfernungsanlage 96, worin Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff entfernt werden. Die Entfernung von Schwefelwasserstoff macht es möglich, daß das Synthesegas die von einem Heizmittel geforderten Umweltstandards einhalten kann, während die Entfernung von Kohlendioxid den Wärmeinhalt des Synthesegases erhöht, so daß eine höhere Verbrennungswärme erzielt werden kann. Ein Strom des gereinigten Synthesegases wird durch die Leitung 98 in den Kessel 100 geleitet. Der Kessel 100 ist mit Vorrichtungen für die Verbrennung des Synthesegases als Heizmittel ausgestattet. Das Wasser strömt durch die Leitung 102 in den Kessel 100, worin es zu Dampf umgewandelt wird und durch die Leitung 104 zur Lieferung der Verfahrensenergie strömt, wie beispielsweise zum Antrieb der Kolbenpumpe 18. Ein separater Synthesegasstrom wird von der Sauergasentfernungsanlage 96 durch die Leitung 106 in den Vorerhitzer 22 zur Verwendung als Heizmittel darin geführt. Das Synthesegas kann in ähnlicher Weise an jeder anderen Stelle des Verfahrens angewendet werden, bei der ein Heizmittelbedarf besteht. Wenn das Synthesegas nicht für das gesamte, für das Verfahren erforderliche Heizmittel aufkommt, können der Rest des Brennstoffes und die für das Verfahren erforderliche Energie aus einem nichtprimären Heizmittelstrom zugeführt werden, der direkt innerhalb der Verflüssigungszone aufbereitet

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 45 -

wird. Wenn es wirtschaftlicher ist, kann ein Teil oder die gesamte Energie für das Verfahren, die nicht aus dem Synthesegas kommt, aus einer externen Quelle außerhalb des Verfahrens bezogen werden (hier nicht gezeigt), wie beispielsweise aus einem Kraftwerk.

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 46 -

Erfindungsanspruch

1. Kohleverflüssigungsverfahren, gekennzeichnet dadurch, daß mineralhaltige Speisekohle, Wasserstoff, rückgeführtes, flüssiges Lösungsmittel, rückgeführte, normalerweise feste gelöste Kohle, rückgeführter Mineralrückstand, der aus der Speisekohle kommt, und rückgeführter, katalytisch wirkender mineralischer Fremdstoff in eine Kohleverflüssigungszone, die kein Festbett an aufgelöstem Katalysator enthält, eingeleitet werden, um das kohlenwasserstoffhaltige Material aus dem Mineralrückstand herauszulösen und das kohlenwasserstoffhaltige Material einer Hydrocrackung zu unterziehen unter Erzeugung einer Mischung, die aus Kohlenwasserstoffgasen, aufgelöster Flüssigkeit, normalerweise fester gelöster Kohle, suspendiertem Mineralrückstand und suspendiertem mineralischem katalytisch wirkendem Fremdstoff besteht, - daß der Abgangsstrom einer Verflüssigungszone durch Vorrichtungen eines Dampf-Flüssigkeitsabscheiders geführt wird, um über Kopf Wasserstoff, Kohlenwasserstoffgase und ähnliche Fraktionen aus dem Rückstandsschlamm abzutreiben, der aus Flüssigkohlefraktion und normalerweise fester gelöster Kohle, suspendiertem Mineralrückstand und suspendierten Teilchen des mineralischen und katalytisch wirkenden Fremdstoffes besteht, - daß ein erster Teil des Restschlammes in die Verflüssigungszone rückgeführt wird, - daß ein zweiter Teil des Rückstandsschlammes in Hilfsmittel der Erzeugnistrennung geleitet wird, - daß ein dritter Teil des Rückstandsschlammes durch Vorrichtungen eines Hydroclons geleitet wird, - daß aus dem Hydroclon ein Überlaufschlamm wiedergewonnen wird, der aus Kohleflüssigfraktion und normalerweise fester gelöster Kohle mit suspendiertem Mineralrückstand

217597 - 47 -

besteht, sowie einem höheren als äquivalenten Gewichtsanteil von suspendierten Teilchen an mineralischem und katalytisch wirkendem Fremdstoff, - daß der Überlaufschlamm in die Verflüssigungszone rückgeführt wird, um den mittleren Durchmesser der in die Verflüssigungszone rückgeführten Teilchen zu reduzieren und selektiv den Anteil des mineralischen und katalytisch wirkenden Fremdstoffes in der Verflüssigungszone zu erhöhen, - daß aus dem Hydroclon ein Unterlaufschlamm mit konzentrierten Feststoffen wiedergewonnen wird, der aus Kohleflüssigfraktion besteht sowie aus normalerweise fester gelöster Kohle mit suspendiertem Mineralrückstand, - und daß der Unterlaufschlamm in die Hilfsmittel zur Erzeugnistrennung geleitet wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der mineralische, katalytisch wirkende Fremdstoff aus dem Pyrit stammt, der durch Wasserwäsche einer Kohle erhalten wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der mineralische, katalytisch wirkende Fremdstoff eine Eisenverbindung ist.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der mineralische, katalytisch wirkende Fremdstoff dem Verfahren in Form von Teilchen zugesetzt wird, die einen mittleren Teilchendurchmesser haben, der größer ist als der mittlere Teilchendurchmesser der Teilchen in dem ersten Teil des Restschlammes.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der mineralische, katalytisch wirkende Fremdstoff dem Verfahren in Form von Teilchen zugesetzt wird, die einen

23. 6. 1980

AP C 10 G/217 597

56 515 11

217597 - 48 -

mittleren Teilchendurchmesser haben, der kleiner ist als der mittlere Teilchendurchmesser in dem ersten Teil des Restschlammes.

6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der mineralische, katalytisch wirkende Fremdstoff dem Verfahren in Form von Teilchen zugesetzt wird, die einen mittleren Teilchendurchmesser haben, der etwa der gleiche ist wie der mittlere Teilchendurchmesser in dem ersten Teil des Restschlammes.
7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der mineralische, katalytisch wirkende Fremdstoff eine größere katalytische Aktivität im Vergleich zu einem ähnlichen Gewichtsanteil von rückgeführtem Mineralrückstand hat, der aus der Speisekohle stammt.
8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der dritte Teil des Restschlammes aus etwa 10 bis 74 Gewichtsprozent des gesamten Rückstandsschlammes besteht.
9. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Restschlamm zwischen etwa 5 und 40 Gewichtsprozent Feststoffe enthält.
10. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Überlaufschlamm zwischen etwa 0,2 und 20 Gewichtsprozent Feststoffe enthält.
11. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der mittlere Teilchendurchmesser der Feststoffe in dem Überlaufschlamm zwischen 0,5 und 5 Mikrometern liegt.

23. 6. 1980
AP C 10 G/217 597
56 515 11

21 7597 - 49 -

12. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Speisekohle mindestens etwa 15 Gewichtsprozent anorganische Substanz auf Trockenbasis enthält.
13. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Speisekohle mindestens etwa 20 Gewichtsprozent anorganische mineralische Substanz auf Trockenbasis enthält.
14. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der mineralische, katalytisch wirkende Fremdstoff ein Metall umfaßt, das aus der Gruppe VI und VIII ausgewählt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

