

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 227 973 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 10 G 1/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 10 G / 267 863 0	(22)	01.10.84	(44)	02.10.85
(31)	P3336556.3-44	(32)	07.10.83	(33)	DE

(71) Rheinische Braunkohlenwerke AG, 5000 Köln 41, Stüttgenweg, 2, DE

(72) Dolkemeyer, Wilfried, Dr.-Ing.; Giehr, Axel, Dr. Dipl.-Chem.; Lenz, Uwe, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Ritter, Günter, Dr.-Ing. Dipl.-Chem., DE

(54) Verfahren zur Hydrierung von calciumhaltiger Kohle

(57) Bei der Hydrierung von calciumhaltiger Kohle wird wenigstens ein Teil des Heißabscheiderschlamm rückgeführt und der zu hydrierenden Kohle zugesetzt. Durch diese Maßnahme wird die Bildung von calciumhaltigen Agglomeraten während des Hydrievorganges verhindert oder doch zumindest stark verringert.

ISSN 0433-6461

8 Seiten

Verfahren zur Hydrierung von calciumhaltiger Kohle

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von calciumhaltiger Kohle.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Es ist bekannt, daß sich bei Einsatz calciumhaltiger Kohlen, insbesondere Braunkohlen, im Hydrierreaktor Agglomerate bilden, häufig in Form von Körnern oder Kugeln. Diese Agglomerate werden auch als "Kaviar" bezeichnet. Bei hintereinander geschalteten Reaktoren im mehrstufigen Hydrierverfahren tritt diese Erscheinung insbesondere im ersten Hydrierreaktor auf.

Der "Kaviar" führt zu einer Verschlechterung der Durchsatzleistung, so daß nach relativ kurzer Zeit ein Abstellen des Reaktors erforderlich ist, um diesen zu reinigen.

Die Agglomerate können so beschaffen sein, daß sie aus einem Sandkorn als Kern bestehen, um das Schalen von

Calciumcarbonat liegen. Es ist daher auch bereits versucht worden, etwa 100 °C heißen, zu hydrierenden Kohlebrei durch Stehenlassen teilweise von Sand zu befreien (katalytische Druckhydrierung, W. Krönig, Springer Verlag 1950, Seiten 49 und 50). Diese Methode hat sich jedoch als wenig erfolgreich herausgestellt. Insbesondere bei Rheinischer Braunkohle besteht der "Kaviar" überwiegend aus Calciumcarbonat. Er bildet sich auch nach der oben beschriebenen teilweise Entsandung, so daß bei dieser Kohle der Hydrierreaktor nur drei bis fünf Wochen betrieben werden konnte.

Eine Verbesserung wurde erst dadurch erreicht, daß man am unteren, konischen Teil des Reaktors kontinuierlich bis zu 10 Gew.% des Kohlebreis abzog. Da Sand und "Kaviar" im unteren Reaktorteil damit teilweise entfernt wurden, konnten auf diese Weise Hydrierreaktoren längere Zeit gefahren werden. Diese Art der Handhabung hat jedoch den schwerwiegenden Nachteil, daß der abgezogene Produktanteil gesondert aufgearbeitet werden muß. Hinzu kommt, daß diese Handhabung eine Schleuse notwendig macht, die bei Vorhandensein in einer Hochdruckapparatur immer zu Problemen führt.

Es wurde daher versucht, bessere Lösungen der mit der Be seitigung des "Kaviars" zusammenhängenden Probleme zu finden. So wurden Versuche unternommen, die Einsatzkohle mit Eisensulfatlösung zu behandeln, um die Calciumverbindungen in der Kohle in Calciumsulfat umzuwandeln, das keine Agglomerate bildet. Eine Behandlung mit zahlreichen anderen Verbindungen, die ebenfalls zur Bildung unlöslicher, thermisch stabiler Calciumverbindungen führen sollen, wird in den DE-Osen 28 07 203 und 28 20 654 beschrieben. - Die DE-OS 2 005 907 offenbart ein Verfahren zur Verminderung der Agglomerat-("Kaviar")-Bildung, das aus einer Wärmebehandlung des zu hydrierenden Kohlebreis bis 60 Minuten bei 200 -450 °C besteht. Eine solche Wärmebehandlung stellt jedoch

bei den sehr großen Durchsätzen großtechnischer Kohlehydrieranlagen einen erheblichen Aufwand dar.

Ziel der Erfindung:

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mit einfachen Mitteln die Bildung der vorbeschriebenen Agglomerate bzw. Anbackungen zu verhindern oder doch zumindest weitgehend zu verringern.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung vor, daß dem zu hydrierenden Kohlebrei Schlamm aus dem Heißabscheider zugesetzt wird.

Der zum Stand der Technik gehörende Heißabscheider ist hinter dem bzw. den Hydrierreaktor(en) angeordnet. In ihm werden bei normalerweise nur wenig tieferer Temperatur als in den Hydrierreaktoren Gase und Dämpfe von einem bei der Abscheidetemperatur flüssigen Schlamm abgetrennt.

Für die Durchführung der Erfindung ist es unwesentlich, an welcher Stelle der Heißabscheiderschlamm dem zu hydrierenden Kohlebrei zugesetzt wird. So kann der Heißabscheiderschlamm direkt in den Reaktor, und bei Vorhandensein mehrerer in Reihe geschalteter Reaktoren zweckmäßig in den ersten Reaktor eingeführt werden. Er kann aber auch dem Kohlebrei zugesetzt werden, bevor letzterer in den Reaktor bzw. in die Reaktoren gelangt. Eine besonders einfache Möglichkeit besteht darin, Heißabscheiderschlamm dem sogenannten Anmaischbehälter, in dem Kohle mit Ölen zu einem Brei vermischt wird, zuzusetzen, so daß in jedem Fall eine gute Vermischung gewährleistet ist.

Die Bemühungen der Fachwelt im Zusammenhang mit der Aufarbeitung des Heißabscheiderschlammes sind seit langem darauf gerichtet, eine Auftrennung des Schlammes in verwertbare Anteile einerseits und der Verbrennung bzw. Vergasung zuführende Anteile andererseits durchzuführen. Hierzu wurde in den Großanlagen der 40er Jahre eine Schleuderstufe eingeführt, in der verwertbare Substanzen aus dem Heißabscheiderschlamm abgetrennt wurden, die teilweise zum Anmaischen der Einsatzkohle verwendet wurden.

In späteren Verfahrensabwandlungen wurde der Heißabscheiderschlamm einer Vakuumdestillation, Verkokung oder Vergasung sowie Kombinationen dieser Verfahrensschritte unterworfen. Da die erfindungsgemäße direkte Rückführung des Heißabscheiderschlammes zur Beeinflussung der bei calciumhaltigen Kohlen auftretenden Agglomeratbildung nicht vorgenommen wurde, ergab sich für die Fachwelt die Notwendigkeit, die oben geschilderten aufwendigen Verfahren zur Verhandlung bzw. Verringerung der Bildung des "Kaviars" zu entwickeln.

Es war sicherlich unvorhersehbar, daß gerade die direkte Rückführung zumindest eines Teils des Heißabscheiderschlammes zur Verhinderung bzw. Verringerung der "Kaviar"-Bildung führt, wobei gleichzeitig durch die erneute hydrierende Behandlung des rückgeführten Heißabscheiderschlammes zusätzlich verwertbare Produkte gewonnen werden.

Die Erfindung stellt daher gegenüber dem Stand der Technik eine erhebliche Verbesserung dar. Sie führt zu einer merklichen Erhöhung der Wirtschaftlichkeit der Hydrierung von calciumhaltiger Kohle, deren Calciumgehalte in der Größenordnung von 0,02 bis 2 Gew.%, bezogen auf Trockenkohle, liegen.

Im allgemeinen werden bei Anwendung der Lehre gemäß der Erfindung 5 bis 70 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.% des Heißabscheiderschlammes zurückgeführt.

Ausführungsbeispiele:

Im folgenden werden einige Ausführungsbeispiele der Erfindung beschrieben.

Beispiel 1

In einer Anlage mit einer Durchsatzkapazität von 20 kg/h wurde Rheinische Braunkohle, die ca. 0,75 Gew.% Ca enthielt, bei 465 °C und bei einem Wasserstoffdruck von 300 bar hydriert. 80 Teile Kohle wurden, wie üblich, gemahlen und in einem Anmaischbehälter mit 80 Teilen Öl sowie mit 20 Teilen Heißabscheiderschlamm gemischt. Die Anlage wurde 6 Monate ohne Verminderung der Belastbarkeit betrieben. Eine "Kaviar"-Bildung wurde während dieser Betriebsperiode nicht festgestellt.

Beispiele 2 - 4

Das gleiche Ergebnis wurde bei Einsatz einer Braunkohle mit 1,5 Gew.% Calcium erzielt. Die Wiederholung der Hydrierung von Braunkohle mit einem Calciumgehalt von 0,75 Gew.% unter Zusatz von a) 10 Teilen und b) 50 Teilen Heißabscheiderschlamm führte ebenfalls zu einem jeweils 4monatige Betrieb ohne "Kaviar"-Bildung. Anschließend wurden die Versuche abgebrochen.

Beispiel 5

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei der Heißabscheiderschlamm dem Hydrierreaktor direkt zugeführt wurde. Auch hier kam es während eines 6monatige Betriebes zu keiner Bildung von "Kaviar".

In einem Vergleichsversuch wurde unter gleichen Betriebsbedingungen wie im Beispiel 1 die obige Einsatzkohle hydriert, jedoch ohne Rückführung des unbehandelten Heißabscheider-Schlammes. Bei dieser Fahrweise mußte die Anlage nach 14 Tagen wegen starker Abnahme des hydrierenden Kohleumsatzes abgestellt werden, wobei große Mengen kugelförmiger Calcium-carbonat-Agglomerate im Reaktor gefunden werden und entfernt werden mußten.

Die Agglomerate bestanden meist aus einem Kern aus Fe_xS_y und Schalen, die abwechselnd aus $CaCO_3$ und Fe_xS_y bestanden. Die kugelförmigen Agglomerate waren untereinander durch Verbackungen verbunden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Hydrierung von calciumhaltiger Kohle, gekennzeichnet dadurch, daß man dem zu hydrierenden Kohlebrei Heißabscheiderschlamm zusetzt.
2. Verwendung von Heißabscheiderschlamm zur Verringerung oder Verhinderung der Bildung calciumhaltiger Agglomerate bzw. Anbackung bei der Hydrierung calciumhaltiger Kohle.