



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTCHRIFT 151 181

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	151 181	(44)	08.10.81	Int. Cl. ³ 3(51)	C 10 G 1/06 C 10 G 1/04
(21)	AP C 10 G / 212 872	(22)	14.05.79		
(31)	905,298	(32)	12.05.78	(33)	US

(71) siehe (73)
(72) Schmid, Bruce K., US
(73) Gulf Oil Corporation, Pittsburgh, US
(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Kombiniertes Kohle-Verflüssigungs-Vergasungsverfahren

(57) Ziel der Erfindung ist die Verbesserung des thermischen Wirkungsgrades des Verfahrens. Das wird erfindungsgemäß erreicht durch Erhöhung der in der Verflüssigungszone herzustellenden und in die Vergasungszone überzuführenden Menge an normalerweise fester, gelöster Kohle, welche die Vergasungszone in die Lage versetzt, nicht nur den gesamten Wasserstoffbedarf der Verflüssigungszone zu decken, sondern auch überschüssiges Synthesegas zur Verwendung als Brennstoff im kombinierten Verfahren zu erzeugen. In der Vergasungszone wird bei Temperaturen zwischen 1204 und 1427 °C (2200 bis 2600 °F) eine nahezu vollständige Oxidation der kohlenwasserstoffhaltigen Beschickung erreicht. Diese hohen Temperaturen erzeugen ein Synthesegas, das im Verhältnis reicher an CO als an H₂ ist. Da das Synthesegas als Brennstoff verwendet wird, kann aus dem Synthesegas ohne Herabsetzung des Wertes des verbleibenden CO-konzentrierten Gasstromes Wasserstoff gewonnen werden, weil der Wert der Verbrennungswärme eines konzentrierten CO-Gasstromes etwa der gleiche ist wie der eines H₂-reichen Synthesegases. - Fig.2 -

68 Seiten

2 1 2 8 7 2 - 2 -

19.11.1979
AP C 10 G/212 872
55 527/18

stoff-Materialausgleichs vorgenommen. In dem Aufsatz "The SRC-II Process - Presented at the Third Annual International Conference on Coal Gasification and Liquefaction, University of Pittsburgh" (3. bis 5. August 1976) von B.K. Schmid und D.M. Jackson, wird betont, daß die Menge des von der Verflüssigungszone zur Vergasungszone geleiteten organischen Materials bei einem kombinierten Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahren gerade für die Bildung des für das Verfahren erforderlichen Wasserstoffs ausreichen sollte. Der Aufsatz enthält keinen Hinweis auf die Überleitung von Energie als Brennstoff zwischen der Verflüssigungs- und Vergasungszone und eröffnet daher keine Möglichkeit zur Optimierung des Wirkungsgrades.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines wirtschaftlichen kombinierten Kohleverflüssigungs- und -vergasungsverfahrens, bei dem der Wirkungsgrad wesentlich erhöht ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Verbesserung des thermischen Wirkungsgrades zu erreichen durch Erhöhung der in der Verflüssigungszone herzustellenden und in die Vergasungszone überzuführenden Menge an normalerweise fester, gelöster Kohle, welche die Vergasungszone in die Lage versetzt, nicht nur den gesamten Wasserstoffbedarf der Verflüssigungszone zu decken, sondern auch überschüssiges Synthesegas zur Verwendung als Brennstoff im kombinierten Verfahren zu erzeugen.

2 1 2 8 7 2

- 3 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß man

- a) eine mineralhaltige Ausgangs-Kohle, Wasserstoff, zurückgeführtes gelöstes flüssiges Lösungsmittel, zurückgeführte normalerweise feste, gelöste Kohle und zurückgeführten Mineralrückstand in eine Kohleverflüssigungszone leitet, um kohlenwasserstoffhaltiges Material aus dem Mineralrückstand herauszulösen und das kohlenwasserstoffhaltige Material zu hydrocracken und dadurch ein Gemisch zu erzeugen, welches Kohlenwasserstoffgase, gelöste Flüssigkeit, normalerweise feste, gelöste Kohle und suspendierten Mineralrückstand enthält,
- b) Destillatflüssigkeit und Kohlenwasserstoffgase von einer Aufschlammung abtrennt, welche die genannte normalerweise feste, gelöste Kohle, Lösungsmittel und Mineralrückstand enthält,
- c) einen Teil der Aufschlammung zur Verflüssigungszone zurückführt,
- d) den Rest der Aufschlammung für die Destillation in eine Destilliervorrichtung leitet, welche eine Vakuumdestillationskolonne einschließt, wobei die als Sumpfprodukt aus der Vakuumdestillationskolonne erhaltene Aufschlammung eine Vergaserbeschickungsaufschlammung umfaßt, welche praktisch die gesamte normalerweise feste, gelöste Kohle und die Mineralrückstandsbausbeute der Verflüssigungszone im wesentlichen ohne normalerweise flüssige Kohle und Kohlenwasserstoffgase enthält,

212872

- 4 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

- e) die Vergaserbeschickungsaufschlammung in eine Vergasungszone überführt, wobei die Vergaserbeschickungsaufschlammung im wesentlichen das gesamte kohlenwasserstoffhaltige Einsatzmaterial für die Vergasungszone umfaßt, Wasser oder Wasserdampf in die Vergasungszone einspritzt, wobei die Vergasungszone eine Oxidationszone mit einer maximalen Temperatur zwischen 1204 und 1982 °C (2200 und 3600 °F) für die Umwandlung des darin befindlichen kohlenwasserstoffhaltigen Materials zu Synthesegas mit einem Molverhältnis von H₂ zu CO kleiner als 1 beinhaltet, wobei die Menge an kohlenwasserstoffhaltigem Material, die in die Vergasungszone geleitet wird, ausreichend ist, um in der Vergasungszone eine zusätzliche Menge an Synthesegas als der benötigten Menge an Verfahrens-Wasserstoff zu erzeugen, die den thermischen Wirkungsgrad des Verfahrens, wenn man sie als Brennstoff innerhalb des Verfahrens verbrennt, erhöht,
- f) einen Teil dieses Synthesegases durch eine (katalytische) Kohlenoxid-Konvertierung (shift reaction) in einen ersten wasserstoffreichen Gasstrom umwandelt und diesen Strom als Verfahrens-Wasserstoff zur Verflüssigungszone leitet, und
- g) von mindestens einem Teil der zusätzlichen Menge an Synthesegas H₂ von CO trennt, um einen zweiten wasserstoffreichen Gasstrom und einen kohlenmonoxidreichen Gasstrom zu erhalten, wobei man eine Menge von mindestens 60 Mol-% des gesamten CO- plus H₂-Gehaltes der zusätzlichen Menge an Synthesegas als Brennstoff bei der Durchführung des Verfahrens verbrennt, um auf Wärmebasis

2 1 2 8 7 2 - 5 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

5 bis 100 % der gesamten für das Verfahren erforderlichen Energie bereitzustellen, wobei mindestens ein Teil des kohlenmonoxidreichen Gasstroms als Brennstoff verbrannt wird.

Erfindungsgemäß wird ein Teil der zusätzlichen Menge an Synthesegas nicht der H_2 -CO-Trennungsstufe unterworfen, sondern als Brennstoff im Verfahren verbrannt. Ein weiterer Teil der zusätzlichen Menge an Synthesegas wird in einen anderen Brennstoff, beispielsweise Methan oder Methanol umgewandelt.

Erfindungsgemäß werden mindestens 70 Mol-% des CO- plus H_2 -Gehaltes der zusätzlichen Menge an Synthesegas als Brennstoff im Verfahren verbrannt.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren kombinierten Prozesse der Kohleverflüssigung und oxidierenden Gaserzeugung wirken synergistisch unter Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades.

Die Verflüssigungszone des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt eine endotherme Vorheizstufe und eine exotherme Auflösungsstufe, die Temperatur im Auflöser ist auf Grund der darin stattfindenden Hydrier- und Hydrocrackreaktionen höher als die maximale Temperatur im Vorerhitzer. Die vom Auflöser oder von irgendeiner anderen Stelle des Verfahrens stammende Rückstandsaufschlammung, welche flüssiges Lösungsmittel und normalerweise feste, gelöste Kohle und suspendierte Mineralrückstände enthält, wird durch die Vorerhitzer- und Auflöserstufe rezirkuliert. Gasförmige Kohlenwasserstoffe und ein flüssiges kohlenwasserstoff-

2 1 2 8 7 2 - 6 -

19.11.1979
AP C 10 G/212 872
55 527/18

haltiges Destillat werden vom System zur Auftrennung des Produktes der Verflüssigungszone gewonnen. Der nicht zurückgeführte Anteil der vom Auflöser stammenden, verdünnten mineralhaltigen Rückstandsaufschlammung wird zu bei Atmosphärendruck und im Vakuum arbeitenden Destillationskolonnen bzw. -türmen geleitet. Sämtliche normalerweise flüssigen und gasförmigen Materialien werden vom Kopf der Destillationskolonnen abgezogen und sind daher im wesentlichen mineralfrei, während eine konzentrierte mineralhaltige Rückstandsaufschlammung als Vakuumkolonnen-Sumpfprodukt (VTB) gewonnen wird. Die normalerweise flüssige Kohle wird hier mit "Destillatflüssigkeit" und "flüssige Kohle" bezeichnet; mit beiden Ausdrücken ist gelöste Kohle gemeint, welche bei Raumtemperatur normalerweise flüssig ist, wobei das Verfahrenslösungsmittel inbegriffen ist. Die konzentrierte Aufschlammung enthält die gesamten anorganischen Minerale und das gesamte ungelöste organische Material (UOM), welche Komponenten zusammen hier als "Mineralrückstand" bezeichnet werden. Der UOM-Anteil beträgt stets weniger als 10 oder 15 Gew.-% der Ausgangskohle. Die konzentrierte Aufschlammung enthält ferner die eine Temperatur von mindestens 454 °C (850 °F+) aufweisende gelöste Kohle, welche bei Raumtemperatur normalerweise fest ist und hier als "normalerweise feste, gelöste Kohle" bezeichnet wird. Diese Aufschlammung wird als Ganzes ohne Filtration oder sonstige Fest/Flüssig-Auftrennung sowie ohne Verkokung oder sonstige Stufe zur Zerstörung der Aufschlammung in eine Teiloxidations-Vergasungszone geleitet, welche dafür eingerichtet ist, eine solche Aufschlammung aufzunehmen. In der genannten Zone wird die Aufschlammung in Synthesegas, das ein Gemisch von Kohlenmonoxid und Wasserstoff darstellt, umgewandelt. Die Aufschlammung ist das einzige der Ver-

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

2 1 2 8 7 2 - 7 -

gasungszone zugeführte kohlenstoffhaltige Einsatzmaterial. Eine Sauerstoffanlage zur Entfernung des Stickstoffs aus dem dem Vergaser zugeführten Sauerstoff ist vorgesehen, so daß das erzeugte Synthesegas praktisch stickstofffrei ist.

Ein Teil des Synthesegases wird zur Umwandlung in Wasserstoff und Kohlendioxid der (katalytischen) Kohlenoxid-Konvertierung (shift reaction) unterworfen. Das Kohlendioxid wird dann zusammen mit Schwefelwasserstoff in ein Sauerstoff-Beseitigungssystem abgezogen. Praktisch der gesamte, auf diese Weise erzeugte wasserstoffreiche Gasstrom wird im Verflüssigungsprozeß eingesetzt. Es ist ein kritisches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß mehr Synthesegas erzeugt als zu einem wasserstoffreichen Strom umgewandelt wird. Mindestens 60, 70 oder 80 Mol-% dieses überschüssigen Synthesegasanteils werden als Brennstoff innerhalb des Verfahrens verbrannt, so daß mindestens 60, 70 oder 80 % (bis zu 100 %) seines Wärmeinhalts durch Verbrennung innerhalb des Verfahrens gewonnen werden. Das im Verfahren als Brennstoff verbrannte Synthesegas wird vor der Verbrennung innerhalb des Verfahrens keiner Methanisierungsstufe oder sonstigen Wasserstoff verbrauchenden Reaktion, wie der Methanolerzeugung, unterworfen. Der nicht als Brennstoff innerhalb des Verfahrens verwendete Anteil des Synthesegasüberschusses beträgt stets weniger als 40, 30 oder 20 % und kann einer Methanisierungs- oder Methanolumwandlungsstufe unterworfen werden. Die Methanisierung ist ein gebräuchliches Verfahren, das zur Erhöhung des Heizwertes des Synthesegases durch Umwandlung von CO in CH_4 dient. Erfindungsgemäß wird der in den Vergaser gelangende Anteil des kohlenwasserstoffhaltigen

2 1 2 8 7 2

- 8 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

Materials der VTB-Aufschlammung auf einen Wert eingeregelt, der nicht nur zur Bereitstellung des gesamten Verfahrenswasserstoffbedarfs für die Verflüssigungszone durch Teiloxidations- und Konvertierungs- bzw. Verschiebungsreaktionen, sondern auch zur Herstellung eines Synthesegases ausreicht, dessen gesamter Verbrennungswärmewert genügend groß ist, um auf Wärmebasis 5 bis 100 % der gesamten für das Verfahren erforderlichen Energie bereitzustellen, wobei die genannte Energie in Form von Brennstoff für den Vorerhitzer, Wasserdampf für die Pumpen, innerhalb der Anlage erzeugter oder fremdbezogener elektrischer Energie u.a. vorliegt.

Im Rahmen der Erfindung wird innerhalb der Grenzen der Vergaserzone selbst verbrauchte Energie nicht als Verfahrensenergieverbrauch angesehen. Das gesamte dem Vergaser zugeführte kohlenstoffhaltige Material wird als Vergaserbeschickung anstatt als Brennstoff betrachtet. Obwohl die Vergaserbeschickung einer teilweisen Oxidation unterworfen wird, sind die Oxidationsgase Reaktionsprodukte des Vergasers und stellen kein Rauch- bzw. Abgas dar. Die zur Erzeugung von Wasserdampf für den Vergaser benötigte Energie wird natürlich als Verfahrensenergieverbrauch angesehen, da diese Energie außerhalb der Vergasergrenzen verbraucht wird. Es stellt einen Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens dar, daß der Dampfbedarf des Vergasers aus den nachstehend näher erläuterten Gründen relativ gering ist.

Jegliche nicht von dem im Vergaser erzeugten Synthesegas stammende Verfahrensenergie wird direkt von ausgewählten, keine besondere Qualität aufweisenden (non-premium) gasförmigen und/oder flüssigen kohlenwasserstoffhaltigen Brenn-

212872 - 9 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

stoffen, welche in der Verflüssigungszone erzeugt werden, und/oder durch aus einer außerhalb des Verfahrens befindlichen Quelle stammende Energie, wie elektrische Energie, bereitgestellt. Die Vergasungszone ist gänzlich in den Verflüssigungsprozeß integriert, da das gesamte kohlenwasserstoffhaltige Einsatzmaterial für die Vergasungszone aus der Verflüssigungszone stammt und das meiste oder gesamte gasförmige Produkt der Vergasungszone durch die Verflüssigungszone entweder als Reaktionsteilnehmer oder als Brennstoff verbraucht wird.

Die Schärfe der in der Auflöserstufe der Verflüssigungszone stattfindenden Hydrier- und Hydrocrackreaktionen wird erfindungsgemäß zur Optimierung des Kombinationsverfahrens auf Basis des thermischen Wirkungsgrades variiert, im Gegensatz zu dem bei den herkömmlichen Verfahren vorgenommenen Materialausgleich. Die Schärfe der Bedingungen in der Auflöserstufe wird durch die Temperatur, den Wasserstoffdruck, die Verweilzeit und die Mineralrückstands-Kreislaufgeschwindigkeit bestimmt. Die Durchführung des kombinierten Verfahrens auf Basis eines Materialausgleichs stellt ein ganz anderes Verfahrensprinzip dar. Das Verfahren wird auf Materialausgleichsbasis betrieben, wenn der Anteil des kohlenwasserstoffhaltigen Materials in der Vergaserbeschickung so eingestellt wird, daß das gesamte im Vergaser erzeugte Synthesegas nach der Konvertierung einen den genauen Wasserstoffbedarf des kombinierten Verfahrens beinhaltenden wasserstoffreichen Strom bilden kann. Die Optimierung des Verfahrens auf Basis des thermischen Wirkungsgrades erfordert ein dahingehend flexibles Verfahren, daß der Vergaserausstoß nicht nur den vollen Wasserstoffbedarf des Verfahrens, sondern auch einen beträchtlichen

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

2 1 2 8 7 2 - 10 -

Teil des Energiebedarfs oder den gesamten Energiebedarf der Verflüssigungszone deckt. Außer der Bereitstellung des vollen Verfahrens-Wasserstoffbedarfs durch die Konvertierung erzeugt der Vergaser genügend überschüssiges Synthesegas, welches bei direkter Verbrennung mindestens etwa 5, 10, 20, 30 oder 50 und bis zu 100 % (auf Wärmebasis) des gesamten Energiebedarfs des Verfahrens einschließlich elektrischer oder sonstiger fremdbezogener Energie, jedoch mit Ausnahme der im Vergaser erzeugten Wärme, bereitstellt. Mindestens 60, 70, 80 oder 90 Mol-% (und bis zu 100 %) des gesamten Wasserstoff- und Kohlenmonoxidgehalts des Synthesegases (auf aliquoter oder nichtaliquoter Basis von H_2 und CO) werden im Verfahren als Brennstoff ohne Methanisierung oder sonstige hydrierende Umwandlung verbrannt. Weniger als 40 % davon können, wenn dieser Anteil nicht als Brennstoff im Verfahren benötigt wird, methanisiert und als Fördergas (pipeline gas) verwendet werden. Obwohl der Verflüssigungsprozeß im allgemeinen einen höheren Wirkungsgrad als der Vergasungsprozeß aufweist und die nachstehenden Beispiele zeigen, daß die Verlagerung eines Teils der Verfahrensbelastung von der Verflüssigungszone in die Vergasungszone zur Methanerzeugung den Verfahrenswirkungsgrad erwartungsgemäß verringert, geht aus den nachstehenden Beispielen überraschenderweise hervor, daß die Verlagerung eines Teils der Verfahrensbelastung von der Verflüssigungs- in die Vergasungszone zur Herstellung von Synthesegas für die Verbrennung innerhalb des Verfahrens überraschenderweise den thermischen Wirkungsgrad des kombinierten Verfahrens erhöht.

2 1 2 8 7 2

- 11 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

vor, daß die Optimierung des Wirkungsgrades die Überleitung von Energie als Brennstoff zwischen den Zonen erfordert und nicht durch einen Wasserstoffausgleich ohne Energieübertragung erzielt werden kann.

Da das Vakuumkolonnen-Sumpfprodukt (VTB) den gesamten Mineralrückstand des Verfahrens in einer Aufschlammung mit der gesamten, im Verfahren erzeugten, normalerweise festen, gelösten Kohle enthält und da das VTB zur Gänze in die Vergaserzone übergeführt wird, benötigt man keine Stufe zur Abtrennung des Mineralrückstandes von der gelösten Kohle, wie eine Filtration, Sedimentation (Absitzenlassen), durch ein Lösungsmittel unterstützte Schwerkraft-Sedimentation, Lösungsmittlextraktion wasserstoffreicher Verbindungen von dem wasserstoffarme Verbindungen enthaltenden Mineralrückstand, Zentrifugierung oder ähnliche Maßnahme. Ferner sind beim kombinierten Verfahren keine Stufen für die Trocknung des Mineralrückstandes, Kühlung und Handhabung der normalerweise festen, gelösten Kohle oder verzögerten Verkokung (delayed coking) oder Fließkokserzeugung (fluid coking) erforderlich. Die Beseitigung jeder dieser Maßnahmen erhöht den thermischen Wirkungsgrad des Verfahrens beträchtlich.

Die Rückführung eines Teils der den Mineralrückstand enthaltenden Aufschlammung durch die Verflüssigungszone erhöht die Konzentration des Mineralrückstands in der Auflöserstufe. Da die anorganischen Minerale im Mineralrückstand einen Katalysator für die in der Auflöserstufe stattfindenden Hydrier- und Hydrokrackreaktionen und auch einen Katalysator für die Umwandlung von Schwefel zu Schwefelwasserstoff sowie von Sauerstoff zu Wasser darstellen, werden die Auf-

2 1 2 8 7 2

- 12 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

lösergröße und Verweilzeit durch den Mineralkreislauf vermindert, wodurch der hohe Wirkungsgrad des erfindungsgemäßen Verfahrens gewährleistet wird. Die Rückführung des Mineralrückstandes selbst kann die Ausbeute an normalerweise fester, gelöster Kohle vorteilhafterweise um so viel wie etwa die Hälfte reduzieren, wodurch die Ausbeute an wertvolleren flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffprodukten erhöht und die Menge der Beschickung für die Vergaserzone vermindert werden. Auf Grund des Mineralkreislaufs wird das Verfahren autokatalytisch gemacht, und es kann auf einen äußeren Katalysator verzichtet werden, wodurch der Verfahrenswirkungsgrad weiter verbessert werden kann. Ein spezielles erfindungsgemäßes Merkmal besteht darin, daß das Kreislauflösungsmittel keine Hydrierung in Gegenwart eines äußeren Katalysators für die Auffrischung seines Wasserstoffdonatorvermögens erfordert.

Da die im Auflöser stattfindenden Reaktionen exotherm sind, erfordert es einen hohen Verfahrenswirkungsgrad, daß man die Auflösertemperatur um mindestens etwa 10,38 oder sogar 93 °C (mindestens etwa 20, 50, 100 oder sogar 200 °F) (oder noch mehr) über die Höchsttemperatur im Vorerhitzer ansteigen läßt. Eine Abkühlung des Auflösers zur Verhinderung eines solchen Temperaturgefälles würde die Bildung von zusätzlichem Abschreckwasserstoff (quench hydrogen) bei der Konvertierung oder eine zusätzliche Wärmezufuhr zur Vorerhitzerstufe zwecks Aufhebung jeglichen Temperaturunterschiedes zwischen den beiden Zonen erfordern. In jedem Falle würde ein höherer Kohleanteil im Verfahren verbraucht werden, was eine Verminderung des thermischen Verfahrenswirkungsgrades zur Folge haben könnte.

2 1 2 8 7 2

- 13 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

Die gesamte dem kombinierten Verfahren zugeführte rohe Ausgangskohle wird zur Verflüssigungszone geleitet, während keine Ausgangskohle direkt in die Vergasungszone gelangt. Die den Mineralrückstand enthaltende VTB-Aufschlammung umfaßt das gesamte, der Vergaserzone zugeführte kohlenwasserstoffhaltige Einsatzmaterial. Bei mäßigen Ausbeuten an festem, gelöstem Kohleprodukt kann ein Verflüssigungsprozeß mit höherem thermischem Wirkungsgrad als ein Vergasungsprozeß arbeiten. Die Ursache dafür, daß ein Vergasungsprozeß einen geringeren Wirkungsgrad aufweist, besteht teilweise darin, daß ein Teiloxidations-Vergasungsprozeß Synthesegas (CO und H_2) erzeugt und entweder eine anschließende (katalytische) Konvertierung zur Umwandlung des Kohlenmonoxids mit zugesetztem Wasserdampf zu Wasserstoff (wenn Wasserstoff das gasförmige Endprodukt sein soll) oder eine anschließende Konvertierung und Methanisierung (wenn das gasförmige Endprodukt Fördergas sein soll) erfordert. Vor einer Methanisierung ist eine Konvertierung zur Erhöhung des CO/H_2 -Verhältnisses von etwa 0,6:1 auf etwa 3:1 zur Herstellung des Gases für die Methanisierung erforderlich. Der Durchgang der gesamten rohen Ausgangskohle durch die Verflüssigungszone gestattet die Umwandlung eines Teils der Kohlebestandteile zu hochwertigen Produkten bei dem höheren Wirkungsgrad der Verflüssigungszone, bevor die nicht-hochwertige, normalerweise feste, gelöste Kohle zur Vergasungszone für die Umwandlung mit geringerem Wirkungsgrad geleitet wird.

Bei dem nach dem Stand der Technik bekannten Kohleverflüssigungs-Vergasungsprozeß wird das gesamte erzeugte Synthesegas durch einen Konverter (shift reactor) zur Erzeugung der genauen erforderlichen Menge an Verfahrens-

2 1 2 8 7 2

- 14 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

wasserstoff geleitet. Daher ist das herkömmliche Verfahren den Beschränkungen eines rigorosen Material- bzw. Stoffausgleichs unterworfen. Durch die Erfindung wird das Verfahren dagegen von diesem Erfordernis einer genauen Stoffausgleichskontrolle befreit, indem der Vergaser mit einer höheren als für die Erzeugung des Verfahrenswasserstoffs erforderlichen Menge an kohlenwasserstoffhaltigem Material versorgt wird. Das im Überschuß über die zur Wasserstoff-erzeugung erforderliche Menge gebildete Synthesegas wird vom Vergasungssystem abgezogen, beispielsweise von der Stelle zwischen der Teiloxidationszone und der Konvertierungszone. Die Gesamtheit oder mindestens 60 % (auf Verbrennungsheizwertbasis) des abgezogenen Anteils wird nach einer Behandlung zur Sauerstoffbeseitigung ohne Methanisierungs- oder sonstige Hydrierstufe als Brennstoff für das Verfahren verwendet. Ein stets weniger als 40 % ausmachender Bruchteil des abgezogenen Anteils (wenn überhaupt so verfahren wird) kann durch einen Konverter zur Herstellung von überschüssigem handelsfähigem Wasserstoff geleitet, methanisiert und als Fördergas verwendet oder zu Methanol oder einem anderen Brennstoff umgewandelt werden. Dadurch wird der gesamte oder meiste Vergaserausstoß innerhalb des Verfahrens entweder als Reaktionsteilnehmer oder als Energiequelle verbraucht. Jeglicher restlicher Brennstoffbedarf des Verfahrens wird durch im Verflüssigungsprozeß erzeugten Brennstoff und durch von außen zugeführte Energie gedeckt.

Die Verwendung von Synthesegas oder eines kohlenmonoxidreichen Stromes als Brennstoff im Verflüssigungsprozeß stellt ein kritisches Merkmal der Erfindung dar und trägt zum hohen Wirkungsgrad des Verfahrens bei. Synthesegas oder

2 1 2 8 7 2

- 15 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

ein kohlenmonoxidreicher Strom stellt keinen handelsfähigen Brennstoff dar, da der hohe Kohlenmonoxidgehalt toxisch ist und der Heizwert geringer als jener von Methan ist. Keiner dieser Einwände gegen eine wirtschaftliche bzw. technische Verwertung von Synthesegas oder Kohlenmonoxid als Brennstoff gilt jedoch für das erfindungsgemäße Verfahren. Da die Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bereits eine Synthesegasvorrichtung beinhaltet, ist sie erstens mit einem Schutz gegenüber der Toxizität von Kohlenmonoxid ausgestattet. Ein solcher Schutz würde bei einer Anlage, die kein Synthesegas erzeugt, kaum zur Verfügung stehen. Da das Synthesegas ferner als Brennstoff in der Anlage verwendet wird, braucht es nicht zu entfernten Plätzen transportiert zu werden. Die Pumpkosten des Fördergases werden durch das Gasvolumen und nicht den Wärmeinhalt bestimmt. Auf Heizwertbasis würden daher die Pumpkosten für die Förderung von Synthesegas oder Kohlenmonoxid wesentlich höher als für den Methantransport sein. Da erfindungsgemäß jedoch Synthesegas oder Kohlenmonoxid als Brennstoff in der Anlage verwendet wird, sind die Förderkosten unbedeutend. Da im erfindungsgemäßen Verfahren eine Verwertung des Synthesegases oder Kohlenmonoxids als Brennstoff an Ort und Stelle ohne Methanisierung oder sonstige Hydrierung erfolgt, wird erfindungsgemäß der thermische Wirkungsgrad verbessert. Nachstehend wird gezeigt, daß die Verbesserung des thermischen Wirkungsgrades verringert oder aufgehoben wird, wenn eine übermäßige Synthesegasmenge methanisiert und als Fördergas verwendet wird. Ferner wird nachstehend gezeigt, daß, wenn Synthesegas durch den Vergaser in einer den Verfahrens-Wasserstoffbedarf übersteigenden Menge erzeugt und das gesamte überschüssige Synthesegas methanisiert wird, sich die Kombination des

2 1 2 8 7 2 - 1 6 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

Verflüssigungs- und Vergasungsprozesses negativ auf den thermischen Wirkungsgrad auswirkt.

Der thermische Wirkungsgrad des erfindungsgemäßen Verfahrens wird erhöht, weil 5 bis 100 % des gesamten Energiebedarfs des Verfahrens (einschließlich Brennstoff- und Stromenergie) durch direkte Verbrennung von in der Vergasungszone erzeugtem Synthesegas befriedigt werden. Es ist überraschend, daß der thermische Wirkungsgrad eines Verflüssigungsverfahrens eher durch Vergasung der aus der Verflüssigungszone gewonnenen, normalerweise festen, gelösten Kohle als durch weitere Umwandlung der Kohle innerhalb der Verflüssigungszone erhöht werden kann, da die Kohlevergasung bekanntlich eine weniger wirksame Kohleumwandlungsmethode darstellt. Es müßte daher erwartet werden, daß eine zusätzliche Belastung der Vergasungszone durch die ihr auferlegte Anforderung, Verfahrensenergie außer dem Verfahrenswasserstoff zu erzeugen, den Wirkungsgrad des Kombinationsverfahrens vermindern würde. Ferner müßte man erwarten, daß es besonders ineffizient sein würde, einen Vergaser mit einer Kohle zu beschicken, welche bereits der Hydrierung unterworfen wurde (im Gegensatz zur Rohkohle), da die Reaktion in der Vergaserzone eine Oxidation darstellt. Trotz dieser Vermutungen wurde überraschenderweise festgestellt, daß der thermische Wirkungsgrad des erfindungsgemäßen kombinierten Verfahrens erhöht wird, wenn der Vergaser den gesamten Verfahrensbrennstoff (oder einen beträchtlichen Anteil davon) sowie Verfahrenswasserstoff erzeugt. Die Erfindung demonstriert, daß bei einem kombinierten Kohleverflüssigungs-Vergasungsprozeß die Verlagerung eines Teils der Verfahrensbelastung von der wirksameren Verflüssigungszone zur weniger wirksamen Vergasungszone in der beschriebenen

Weise und in dem erwähnten Ausmaß überraschenderweise ein kombiniertes Verfahren mit höherem Wirkungsgrad schaffen kann.

Um den erfindungsgemäßen Vorteil eines verbesserten thermischen Wirkungsgrades zu realisieren, muß die kombinierte Kohleverflüssigungs-Vergasungsanlage eine Leitung zur Förderung eines Teils des in der Teiloxidationszone erzeugten Synthesegases zu einer oder mehreren Verbrennungszonen innerhalb des Verfahrens, welche mit Einrichtungen zur Verbrennung des Synthesegases ausgestattet sind, aufweisen. Zuerst wird das Synthesegas durch ein Sauerstoffbeseitigungssystem zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs und Kohlendioxids geleitet. Die Schwefelwasserstoffentfernung ist aus ökologischen Gründen notwendig, während die Kohlendioxidbeseitigung den Heizwert des Synthesegases erhöht und eine feinere Temperaturregelung in einem das Synthesegas als Brennstoff verwendenden Brenner gestattet. Um die erwähnte Verbesserung des thermischen Wirkungsgrades zu erreichen, muß man das Synthesegas in die Verbrennungszone ohne zwischengeschaltete Synthesegas-Methanisierung oder sonstige Hydrierstufe leiten.

Ein Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man bei Vergasertemperaturen im Bereich von 1204 bis 1982 °C (2200 bis 3600 °F) arbeitet. Diese hohen Temperaturen erhöhen den Verfahrenswirkungsgrad, indem sie die Vergasung praktisch des gesamten dem Vergaser zugeführten kohlenstoffhaltigen Materials fördern. Die hohen Vergasertemperaturen werden durch richtige Einstellung und Kontrolle der Geschwindigkeiten des Einblasens von Wasserdampf und Sauerstoff in den Vergaser ermöglicht. Die Dampfzufuhrge-

schwindigkeit beeinflusst die endotherme Reaktion des Wasserdampfs mit Kohlenstoff unter Bildung von CO und H₂, während die Sauerstoffzufuhrgeschwindigkeit die exotherme Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff zu CO beeinflusst. Wegen der vorgenannten hohen Temperaturen weist das erfindungsgemäß erzeugte Synthesegas H₂/CO-Molverhältnisse von weniger als 1:1 und sogar von weniger als 0,9:1, 0,8:1 oder 0,7:1 auf. Auf Grund der gleichen Verbrennungswärmen von H₂ und CO ist die Verbrennungswärme des erzeugten Synthesegases jedoch nicht geringer als jene eines Synthesegases mit höheren H₂/CO-Molverhältnissen. Die erfindungsgemäß angewendeten hohen Vergasertemperaturen leisten daher einen vorteilhaften Beitrag zu einem hohen thermischen Wirkungsgrad, indem sie die Oxidation nahezu des gesamten kohlenstoffhaltigen Materials im Vergaser ermöglichen, stellen jedoch wegen der Verwendung einer großen Menge des Synthesegases als Brennstoff keinen wesentlichen Nachteil hinsichtlich des H₂/CO-Molverhältnisses dar. Bei Verfahren, bei welchen das gesamte Synthesegas einer hydrierenden Umwandlung unterworfen wird, würden geringe H₂/CO-Molverhältnisse einen schwerwiegenden Nachteil darstellen.

Das Synthesegas kann im Verfahren auf Basis einer aliquoten oder nicht-aliquoten Verteilung seines H₂- und CO-Gehaltes aufgeteilt bzw. dosiert werden. Wenn das Synthesegas auf nicht-aliquoter Basis aufgeteilt werden soll, kann man einen Teil des Synthesegases zur Abtrennung des Kohlenmonoxids vom Wasserstoff in eine Tieftemperaturtrennvorrichtung oder Adsorptionsvorrichtung leiten. Dabei wird ein wasserstoffreicher Strom gewonnen und dem zur Verflüssigungszone geleiteten Frischwasserstoffstrom zugeschlagen. Ferner wird

ein kohlenmonoxidreicher Strom gewonnen und mit einem aliquoten Anteil von H_2 und CO enthaltenden Vollbereich-Synthesegasbrennstoff vermischt oder unabhängig als Verfahrensbrennstoff verwendet.

Die Anwendung einer Tieftemperatur- oder Adsorptionsvorrichtung oder einer beliebigen anderen Vorrichtung zur Abtrennung von Wasserstoff von Kohlenmonoxid trägt zu einem hohen Verfahrenswirkungsgrad bei, da Wasserstoff und Kohlenmonoxid etwa dieselbe Verbrennungswärme aufweisen, Wasserstoff jedoch als Reaktant wertvoller ist, als wenn er als Brennstoff eingesetzt wird. Die Abtrennung des Wasserstoffs von Kohlenmonoxid ist bei einem Verfahren besonders vorteilhaft, bei welchem genügend Kohlenmonoxid zur Befriedigung des meisten Verfahrensbrennstoffbedarfs verfügbar ist. Die Abtrennung des Wasserstoffs vom Synthesegasbrennstoff kann den Heizwert des verbleibenden kohlenmonoxidreichen Stromes tatsächlich erhöhen. Ein Synthesegasstrom mit einem Heizwert von 2670 cal.kg/m^3 (300 BTU/SCF) wies nach Abtrennung seines Wasserstoffanteils einen erhöhten Heizwert von 2857 cal.kg/m^3 (321 BTU/SCF) auf. Die Fähigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens zur alternativen Verwertung eines Vollbereich-Synthesegases oder kohlenmonoxidreichen Stromes als Verfahrensbrennstoff erlaubt vorteilhafterweise die Gewinnung der wertvolleren Wasserstoffkomponente des Synthesegases ohne nachteilige Verschlechterung des verbleibenden kohlenmonoxidreichen Stromes. Dieser Strom kann somit direkt ohne jegliche Veredelungsstufe als Verfahrensbrennstoff eingesetzt werden.

Die Art und Weise, mit welcher die überraschende Verbesserung des thermischen Wirkungsgrades erfindungsgemäß in einem

kombinierten Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahren erzielt wird, wird nachstehend unter Bezugnahme auf Fig. 1 näher erläutert. Fig. 1 zeigt, daß der thermische Wirkungsgrad eines kombinierten Kohleverflüssigungs-Vergasungsprozesses, bei dem nur flüssige und gasförmige Brennstoffe erzeugt werden, höher ist als der thermische Wirkungsgrad eines Vergasungsprozesses allein. Der maximale Vorteil wird erzielt, wenn die Verflüssigungszone eine mittlere Ausbeute an normalerweise fester, gelöster Kohle erzeugt, welche zur Gänze in der Vergasungszone verbraucht wird. Die mittlere Ausbeute an normalerweise fester, gelöster Kohle läßt sich sehr leicht durch eine Aufschlammungsrückführung erzielen, da die in der zurückgeführten Aufschlammung enthaltenen Minerale eine katalytische Wirkung aufweisen und da die zurückgeführte, gelöste Kohle die Gelegenheit zur weiteren Umsetzung hat. Der thermische Wirkungsgrad des erfindungsgemäßen kombinierten Verfahrens würde daher geringer als jener eines Vergasungsprozesses allein sein, wenn die Schärfe des Verflüssigungsprozesses so gering und der zur Vergasungsanlage geleitete Anteil an fester Kohle so hoch wären, daß die Anlage wesentlich mehr Wasserstoff und Synthesegasbrennstoff erzeugen würde, als sie verbrauchen könnte; dies würde nämlich der direkten Vergasung der Kohle ähnlich sein. Beim anderen Extremfall, wenn die Schärfe des Verflüssigungsprozesses so hoch und der Anteil der zur Vergasungsanlage geleiteten festen Kohle so gering wären, daß der Vergaser nicht einmal den Wasserstoffbedarf des Verfahrens produzieren könnte (die Wasserstoffherzeugung ist der Hauptzweck der Vergasung) müßte der Wasserstoffmangel aus einer anderen Quelle ausgeglichen werden. Die einzige andere praktische Wasserstoffquelle im Verfahren wäre eine Dampfreformierung der leichteren Gase, wie Methan,

2 1 2 8 7 2

- 21 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

oder Flüssigkeiten aus der Verflüssigungszone. Diese Maßnahme würde jedoch eine Verminderung des Gesamtwirkungsgrades zur Folge haben, da sie eine Umwandlung von Methan zu Wasserstoff und zurück zu Methan in beträchtlichem Ausmaß beinhalten würde und dürfte auch nur unter Schwierigkeiten oder in unzumutbarer Weise realisierbar sein.

Der thermische Wirkungsgrad des erfindungsgemäßen kombinierten Verfahrens wird aus der Eingangs- und Ausgangsenergie des Verfahrens berechnet. Die Ausgangsenergie des Verfahrens entspricht dem hohen Heizwert (Kilokalorien) sämtlicher aus dem Verfahren gewonnener Produktbrennstoffe. Die Eingangsenergie entspricht dem hohen Heizwert der dem Verfahren zugeführten Ausgangskohle plus dem Heizwert jeglichen dem Verfahren von einer äußeren Quelle zugeführten Brennstoffes plus der zur Erzeugung von elektrischer Fremdenergie erforderlichen Wärme. Unter der Annahme eines Wirkungsgrades von 34 % bei der elektrischen Energieerzeugung ist die zur Bereitstellung elektrischer Fremdenergie erforderliche Wärme gleich dem Wärmeäquivalent der elektrischen Fremdenergie dividiert durch 0,34. Der hohe Heizwert der Ausgangskohle und der Produktbrennstoffe des Verfahrens werden für die Berechnungen herangezogen. Beim hohen Heizwert wird angenommen, daß der Brennstoff trocken ist und daß der Wärmeinhalt des durch Umsetzung von Sauerstoff und Wasserstoff gebildeten Wassers durch Kondensation gewonnen wird. Der thermische Wirkungsgrad kann wie folgt berechnet werden:

2 1 2 8 7 2

- 22 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

Thermischer Wirkungsgrad	Ausgangsenergie	Wärmeinhalt sämtlicher gewonnener Produktbrennstoffe		
=	=	=		
	Eingangsenergie	(Wärmeinhalt der Ausgangskohle)	+ (Wärmeinhalt von außerhalb zugeführten Brennstoffs)	+ (zur Erzeugung von elektrischer Fremdenenergie erforderliche Wärme)

Die gesamte im Verfahren eingesetzte Rohkohle wird pulverisiert, getrocknet und mit heißer lösungsmittelhaltiger zurückgeführter Aufschlammung vermischt. Die rezirkulierte Aufschlammung ist beträchtlich stärker verdünnt als die der Vergaserzone zugeführte Aufschlammung, da sie nicht zuerst im Vakuum destilliert wird und einen beträchtlichen Anteil an bei 193 bis 454 °C (380 bis 850 °F) siedender Destillatflüssigkeit, welche als Lösungsmittel wirkt, aufweist.

1 bis 4 Gew.-Teile (vorzugsweise 1,5 bis 2,5 Gew.-Teile) zurückgeführte Aufschlammung werden pro Gewichtsteil Rohkohle eingesetzt. Die zurückgeführte Aufschlammung, Wasserstoff und Rohkohle werden durch eine beheizte rohrförmige Vorerhitzerzone und dann in einen Reaktor oder eine Auflöserzone geleitet. Der auf die Rohkohle bezogene Wasserstoffanteil beträgt 0,62 bis 2,48 m³/kg (20 000 bis 80 000 SCF/ton), vorzugsweise 0,93 bis 1,86 m³/kg (30 000 bis 60 000 SCF/ton).

Im Vorerhitzer steigt die Temperatur der Reaktanten allmählich derart an, daß die Temperatur am Vorerhitzerauslaß im Bereich von 360 bis 438 °C (680 bis 820 °F), vorzugsweise

2 1 2 8 7 2

- 23 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

von etwa 371 bis 404 °C (etwa 700 bis 760 °F) liegt. Die Kohle wird bei dieser Temperatur teilweise gelöst, und die exothermen Hydrier- und Hydrocrackreaktionen setzen ein. Die durch diese exothermen Reaktionen im Auflöser, welcher gut rückvermischt wird und eine im allgemeinen gleichmäßige Temperatur aufweist, erzeugte Wärme erhöht die Temperatur der Reaktanten weiter bis zu einem Bereich von 427 bis 482 °C (800 bis 900 °F), vorzugsweise von 449 bis 466 °C (840 bis 870 °F). Die Verweilzeit in der Auflöserzone ist länger als jene in der Vorerhitzerzone. Die Auflöser-temperatur liegt um mindestens 10, 38 oder sogar 93 °C (mindestens um 20, 50, 100 oder sogar 200 °F) höher als die Auslaßtemperatur des Vorerhitzers. Der Wasserstoffdruck in der Vorheiz- und Auflösungsstufe liegt im Bereich von 70 bis 280 kg/cm² (1000 bis 4000 psi), vorzugsweise von 105 bis 175 kg/cm² (1500 bis 2500 psi). Der Wasserstoff wird der Aufschlammung an einer oder mehreren Stellen einverleibt. Zumindest ein Teil des Wasserstoffs wird der Aufschlammung vor dem Einlaß des Vorerhitzers zugeschlagen. Weiterer Wasserstoff kann zwischen dem Vorerhitzer und Auflöser und/oder als Abschreck- bzw. Löschwasserstoff im Auflöser selbst zugeführt werden. Abschreckwasserstoff wird an verschiedenen Stellen eingeblasen, wenn er im Auflöser dazu benötigt wird, die Reaktionstemperatur bei einem spürbare Verkokungsreaktionen vermeidenden Wert zu halten.

Da der Vergaser vorzugsweise unter Druck gesetzt und dafür ausgebildet ist, eine zugeführte Aufschlammung aufzunehmen und zu verarbeiten, stellt das Vakuumkolonnen-Sumpfprodukt ein ideales Vergasereinsatzmaterial dar und sollte keiner Kohlenwasserstoffumwandlung oder sonstigen Verfahrensstufe unterworfen werden, welche die Aufschlammung vor dem Ein-

2 1 2 8 7 2

- 24 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

tritt in den Vergaser beeinträchtigen würde. Beispielsweise sollte das VTB vor dem Vergaser weder durch einen "verzögerten" oder Fließverkoker (delayed or fluid coker) zur Herstellung eines Verkokerdestillats geleitet werden, da der erzeugte Koks in diesem Falle eine Aufschlammung in Wasser erfordern würde, um wieder in einen zur Einspeisung in den Vergaser geeigneten Zustand übergeführt zu werden. Zur Aufnahme eines festen Einsatzmaterials ausgebildete Vergaser erfordern einen Verschlußtrichter-Zufuhrmechanismus und sind daher komplizierter als zur Aufnahme einer Aufschlammung ausgebildete Vergaser. Die zur Herstellung einer brauchbaren und pumpfähigen Koksauflösung erforderliche Wassermenge ist wesentlich höher als jene Wassermenge, welche dem erfindungsgemäß verwendeten Vergaser zugeführt werden sollte. Die dem erfindungsgemäß verwendeten Vergaser zugeführte Aufschlammung ist im wesentlichen wasserfrei, obwohl geregelte Mengen von Wasser oder Wasserdampf dem Vergaser unabhängig von der Aufschlammung zur Bildung von CO und H₂ durch eine endotherme Reaktion zugeführt werden. Die genannte Reaktion verbraucht Wärme, während die Umsetzung des kohlenstoffhaltigen Einsatzmaterials mit Sauerstoff zu CO Wärme erzeugt. In einem Vergasungsprozeß, bei dem H₂ das bevorzugte Vergaserprodukt (anstelle von CO) darstellt, wie in Fällen, bei welchen sich eine Konvertierung (shift reaction), Methanisierung oder Methanolumwandlung anschließt, wäre die Zufuhr einer großen Wassermenge günstig. Im erfindungsgemäßen Verfahren, bei dem ein beträchtlicher Anteil des Synthesegases als Verfahrensbrennstoff verwendet wird, bringt die Wasserstoffherzeugung im Vergleich zur CO-Erzeugung einen geringeren Vorteil, da H₂ und CO etwa dieselbe Verbrennungswärme aufweisen. Der erfindungsgemäß verwendete Vergaser kann daher zur Förderung

2 1 2 8 7 2

- 25 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

einer nahezu vollständigen Oxidation des kohlenstoffhaltigen Einsatzmaterials bei den nachstehend angegebenen erhöhten Temperaturen betrieben werden, obwohl diese hohen Temperaturen zu einem Synthesegasprodukt mit einem H_2/CO -Molverhältnis von weniger als 1:1, vorzugsweise weniger als 0,8:1 oder 0,9:1, insbesondere weniger als 0,6:1 oder 0,7:1, führen.

Da die Vergaser im allgemeinen nicht in der Lage sind, den gesamten ihnen zugeführten kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoff zu oxidieren und eine bestimmte Brennstoffmenge unvermeidlich als Koks in der abgezogenen Schlacke verlorengeht, besteht die Tendenz, daß die Vergaser bei einem in flüssigem Zustand vorliegenden kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzmaterial mit höherem Wirkungsgrad als bei einem festen kohlenstoffhaltigen Einsatzmaterial (wie Koks) arbeiten. Da Koks ein fester abgebauter Kohlenwasserstoff ist, kann er nicht (wie ein flüssiges kohlenwasserstoffhaltiges Einsatzmaterial) mit einem Wirkungsgrad von nahezu 100 % vergast werden. Daher geht ein höherer Anteil in der im Vergaser gebildeten geschmolzenen Schlacke verloren als im Falle eines flüssigen Vergasereinsatzmaterials, was einen unnötigen Verlust an kohlenstoffhaltigem Material aus dem System darstellen würde. Unabhängig davon, welche Vergaserbeschickung man verwendet, wird deren Oxidation bei ansteigenden Vergasertemperaturen verstärkt. Für die Erzielung eines hohen thermischen Wirkungsgrades im erfindungsgemäßen Verfahren sind daher hohe Vergasertemperaturen erforderlich. Die maximalen erfindungsgemäß anwendbaren Vergasertemperaturen liegen im allgemeinen im Bereich von 1204 bis 1982 °C (2200 bis 3600 °F), vorzugsweise von 1260 bis 1760 °C (2300 bis 3200 °F), insbesondere bei 1316 oder 1371 bis 1760 °C (2400 oder 2500 bis 3200 °F). Bei diesen Temperaturen

2 1 2 8 7 2

- 26 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

wird der Mineralrückstand in geschmolzene Schlacke verwandelt, welche vom Boden des Vergasers abgezogen wird.

Die Einschaltung eines Verkokers zwischen die Auflöser- und Vergaserzone würde den Wirkungsgrad des kombinierten Verfahrens vermindern. Ein Verkoker wandelt normalerweise feste, gelöste Kohle in Destillatbrennstoff und Kohlenwasserstoffgase mit einer beträchtlichen Ausbeute an Koks um. Die Auflöserzone wandelt die normalerweise feste, gelöste Kohle ebenfalls in Destillatbrennstoff und Kohlenwasserstoffgase um, jedoch bei einer niedrigeren Temperatur und mit minimaler Koksausbeute. Da die Auflöserzone allein jene Ausbeute an normalerweise fester, gelöster Kohle liefern kann, welche für die Erzielung eines optimalen thermischen Wirkungsgrades im erfindungsgemäßen Kombinationsprozeß erforderlich ist, wird keine zwischen die Verflüssigungs- und Vergasungszone eingeschaltete Verkokungsstufe benötigt. Die Wirksamkeit einer erforderlichen Reaktion in einer einzigen Verfahrensstufe mit minimaler Koksausbeute ist größer als jene, die bei Anwendung von zwei Stufen erzielt wird. Im erfindungsgemäßen Verfahren liegt die gesamte Ausbeute an Koks, welcher nur in Form von geringeren Ablagerungen im Auflöser in Erscheinung tritt, deutlich unterhalb 1 Gew.-% (bezogen auf die Ausgangs- bzw. Einsatzkohle), gewöhnlich unterhalb 0,1 Gew.-%.

Der Verflüssigungsprozeß erzeugt eine beträchtliche Menge von handelsfähigen flüssigen Brennstoffen und Kohlenwasserstoffgasen. Der thermische Gesamtwirkungsgrad des Verfahrens wird durch Anwendung von Verfahrensbedingungen erhöht, welche die Erzeugung beträchtlicher Mengen von sowohl Kohlenwasserstoffgasen als auch flüssigen Brenn-

2 1 2 8 7 2

- 27 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

stoffen gewährleisten (im Vergleich zu Verfahrensbedingungen, welche die Bildung von entweder ausschließlich Kohlenwasserstoffgasen oder ausschließlich Flüssigkeiten gestatten). Die Verflüssigungszone sollte z. B. mindestens 8 oder 10 Gew.-% an gasförmigen C_1-C_4 -Brennstoffen und mindestens 15 bis 20 Gew.-% eines bei 193 bis 454 °C (380 bis 850 °F) siedenden flüssigen Destillatbrennstoffs (bezogen auf die Ausgangskohle) erzeugen. Ein Gemisch von Methan und Äthan wird gewonnen und als Fördergas in den Handel gebracht. Ferner wird ein Gemisch von Propan und Butan gewonnen und als LPG verkauft. Beide Produkte sind hochwertige Brenn- bzw. Kraftstoffe. Aus dem Verfahren gewonnenes Heizöl mit einem Siedebereich von 193 bis 454 °C (380 bis 850 °F) ist ein hochwertiger Kesselbrennstoff. Es ist praktisch frei von mineralischen Substanzen und enthält weniger als etwa 0,4 oder 0,5 Gew.-% Schwefel. Der Naphtha- bzw. Schwerbenzinstrom des Bereichs von C_5 bis 193 °C (380 °F) kann durch Vorbehandlung und Reformierung zu einem hochwertigen Benzin bzw. Ottokraftstoff veredelt werden. Schwefelwasserstoff wird aus dem Verfahrensausfluß in einem Sauergas-Beseitigungssystem gewonnen und zu elementarem Schwefel umgewandelt.

Die erfindungsgemäßen Vorteile gehen aus Fig. 1 hervor, welche eine graphische Darstellung des thermischen Wirkungsgrades für ein kombiniertes Kohleverflüssigungs-Vergasungsverfahren wiedergibt, das an einer Kentucky-Steinkohle bei Auflösertemperaturen von 427 bis 460 °C (800 bis 860 °F) und einem Auflöser-Wasserstoffdruck von 119 kg/cm² (1700 psi) durchgeführt wird. Die Auflösertemperatur ist höher als die maximale Vorerhitzertemperatur. Die Verflüssigungszone wird mit Rohkohle bei festgelegter Geschwindigkeit beschickt, und der Mineralrückstand wird in einer

Aufschlammung mit Destillatflüssigkeitslösungsmittel und normalerweise fester, gelöster Kohle bei einer Geschwindigkeit rezirkuliert, welche so festgelegt wird, daß der Gesamtfeststoffgehalt der zugeführten Aufschlammung 48 Gew.-% beträgt (was nahe beim Grenzwert des Feststoffgehalts hinsichtlich der Pumpfähigkeit, welcher etwa 50 bis 55 Gew.-% ausmacht, liegt.).

Fig. 1 veranschaulicht die Abhängigkeit des thermischen Wirkungsgrades des kombinierten Verfahrens von der Ausbeute an gelöster Kohle ($454^{\circ}\text{C}+$; $850^{\circ}\text{F}+$), welche bei Raumtemperatur fest ist und zusammen mit Mineralrückstand, der ungelöste organische Materie enthält, das aus der Verflüssigungszone erhaltene Vakuumkolonnen-Sumpfprodukt darstellt. Dieses Sumpfprodukt ist die einzige kohlenstoffhaltige Beschickung für die Vergasungszone und wird dieser Zone direkt ohne Zwischenbehandlung zugeführt. Der Anteil der normalerweise festen, gelösten Kohle im Vakuumkolonnen-Sumpfprodukt kann dadurch variiert werden, daß man die Temperatur, den Wasserstoffdruck oder die Verweilzeit in der Auflöserzone oder das Verhältnis der Ausgangskohle zum zurückgeführten Mineralrückstand ändert. Wenn sich der Anteil an gelöster Kohle ($454^{\circ}\text{C}+$; $850^{\circ}\text{F}+$) im Vakuumkolonnen-Sumpfprodukt ändert, ändert sich auch automatisch die Zusammensetzung der zurückgeführten Aufschlammung. Die Kurve A in Fig. 1 ist die Kurve des thermischen Wirkungsgrades für das kombinierte Verflüssigungs-Vergasungsverfahren, während die Kurve B den thermischen Wirkungsgrad für ein typisches Vergasungsverfahren allein wiedergibt. Der Punkt C stellt den allgemeinen Bereich des maximalen thermischen Wirkungsgrades des Kombinationsverfahrens dar, welcher im gezeigten Beispiel etwa 72,4 % beträgt.

2 1 2 8 7 2 - 29 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

Das Vergasungssystem der Kurve B beinhaltet eine Oxidationszone zur Synthesegaserzeugung, eine Kombination aus einem Konverter und einer Sauer gasbeseitigungsvorrichtung zur Umwandlung eines Teils des Synthesegases in einen wasserstoffreichen Strom, eine gesonderte Sauer gas-Beseitigungsvorrichtung zur Reinigung eines anderen Teils des Synthesegases zur Verwendung als Brenn- bzw. Kraftstoff und eine Kombination aus einem Konverter und einer Methanisier vorrichtung zur Umwandlung jeglichen verbleibenden Synthesegases in Fördergas. Die thermischen Wirkungsgrade für die eine Oxidationszone, einen Konverter und eine Methanisier vorrichtung in Kombination beinhaltenden Vergasungssysteme liegen gewöhnlich im Bereich von 50 bis 65 % und sind niedriger als die thermischen Wirkungsgrade für Verflüssigungsprozesse mit mäßigen Ausbeuten an normalerweise fester, gelöster Kohle. Die Oxidationsvorrichtung in einem Vergasungssystem erzeugt in einer ersten Stufe Synthesegas. Da Synthesegas Kohlenmonoxid enthält, stellt es - wie erwähnt - keinen handelsfähigen Brenn- bzw. Kraftstoff dar und erfordert eine hydrierende Umwandlung, wie eine Methanisierung oder Methanolumwandlung, um zu einem solchen Handelsprodukt veredelt zu werden. Kohlenmonoxid ist nicht nur toxisch, sondern hat auch einen geringen Heizwert, weshalb die Transportkosten für Synthesegas im Hinblick auf den Heizwert unannehmbar sind. Die Fähigkeit des erfindungsge mäßen Verfahrens zur Verwertung des gesamten oder von mindestens 60 % des Verbrennungsheizwertes des H_2 plus CO-Gehalts des erzeugten Synthesegases als Brennstoff innerhalb der Anlage ohne hydrierende Umwandlung trägt zum erhöhten thermischen Wirkungsgrad des Kombinationsprozesses der Erfindung bei.

Damit das Synthesegas erfindungsgemäß innerhalb der Anlage als Brennstoff verwertet werden kann, muß ein Leitungssystem für die Förderung des Synthesegases oder eines nicht-aliquoten Anteils seines CO-Gehaltes zur Verflüssigungszone nach der Sauer gasentfernung vorhanden sein. Ferner muß die Verflüssigungszone eine Verbrennungseinrichtung aufweisen, die zur Verbrennung des Synthesegases oder eines kohlenmonoxidreichen Anteils davon als Brennstoff ohne zwischengeschaltete Synthesegas-Hydriervorrichtung ausgebildet ist. Wenn die Synthesegasmenge nicht zur Deckung des gesamten Brennstoffbedarfs des Verfahrens ausreicht, sollte auch ein Leitungssystem für den Transport von anderem in der Auflöserzone erzeugtem Brennstoff, wie von Naphtha (Schwerbenzin), LPG oder gasförmigen Brennstoffen (z. B. Methan oder Äthan), zu Verbrennungseinrichtungen innerhalb des Verfahrens, welche zur Verbrennung des anderen Brennstoffs ausgebildet sind, vorhanden sein.

Fig. 1 zeigt, daß der thermische Wirkungsgrad des kombinierten Verfahrens bei Ausbeuten an gelöster Kohle ($454^{\circ}\text{C}+$; $850^{\circ}\text{F}+$) von mehr als 45 % so gering ist, daß der Kombinationsprozeß bei so hohen Ausbeuten an normalerweise fester, gelöster Kohle gegenüber der Vergasung allein keine Wirkungsgradverbesserung ergibt. Wie aus Fig. 1 hervorgeht, führt die Abwesenheit von zurückgeführtem Mineralrückstand, welcher die Verflüssigungsreaktion in einem Verflüssigungsprozeß katalysiert, zu einer Ausbeute an gelöster Kohle ($454^{\circ}\text{C}+$; $850^{\circ}\text{F}+$) im Bereich von 60 % (bezogen auf die Ausgangskohle). Fig. 1 zeigt, daß die Ausbeute an gelöster Kohle ($454^{\circ}\text{C}+$; $850^{\circ}\text{F}+$) bei Rückführung des Mineralrückstandes in den Bereich von 20 bis 25 %, welcher dem Bereich des maximalen thermischen Wirkungsgrades des Kombinations-

2 1 2 8 7 2

- 31 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

prozesses entspricht, gesenkt wird. Bei Rückführung des Mineralrückstandes kann eine feine Einstellung der Ausbeute an gelöster Kohle (454 °C+; 850 °F+) zur Optimierung des thermischen Wirkungsgrades vorgenommen werden, indem man die Temperatur, den Wasserstoffdruck, die Verweilzeit und/oder das Verhältnis der zurückgeführten Aufschlammung zur Ausgangskohle variiert, wobei man die zugeführte Aufschlammung bei einem konstanten Feststoffgehalt hält.

Der Punkt D_1 an der Kurve A ist der Punkt des chemischen Wasserstoffausgleichs für das kombinierte Verfahren. Bei einer Ausbeute an gelöster Kohle (454 °C+; 850 °F+) von 15 % (Punkt D_1) erzeugt der Vergaser den exakten chemischen Wasserstoffbedarf des Verflüssigungsprozesses. Der thermische Wirkungsgrad bei der dem Punkt D_1 entsprechenden Ausbeute an gelöster Kohle (454 °C+; 850 °F+) entspricht dem thermischen Wirkungsgrad bei der dem Punkt D_2 entsprechenden höheren Ausbeute an gelöster Kohle (454 °C+; 850 °F+). Wenn das Verfahren im Bereich der geringeren Ausbeute des Punktes D_1 betrieben wird, ist die Auflöserzone relativ groß, um das erforderliche Ausmaß an Hydrokrackung zu bewältigen, während die Vergaserzone auf Grund der relativ geringen ihr zugeführten Menge an kohlenstoffhaltigem Material relativ klein ist. Wenn das Verfahren im Bereich des Punktes D_2 betrieben wird, ist die Auflöserzone auf Grund des am Punkt D_2 erforderlichen herabgesetzten Hydrokrackausmaßes relativ klein, während die Vergaserzone relativ groß ist. Im Bereich zwischen den Punkten D_1 und D_2 werden die relativen Größen der Auflöser- und Vergaserzone ausgeglichen, und der thermische Wirkungsgrad liegt nahe beim Maximum.

Der Punkt E_1 an der Kurve A ist der Punkt des Verfahrenswasserstoffausgleichs, welcher Wasserstoffverluste im Verfahren einschließt. Der Punkt E_1 zeigt die Menge an gelöster Kohle ($454\text{ }^{\circ}\text{C}+$; $850\text{ }^{\circ}\text{F}+$) an, welche erzeugt und in die Vergaserzone übergeführt werden muß, damit genügend Wasserstoffgas zur Deckung des chemischen Wasserstoffbedarfs des Verfahrens und zum Ausgleich der Verluste an Wasserstoffgas in den flüssigen und gasförmigen Produktströmen erzeugt wird. Die am Punkt E_2 erzeugte relativ große Menge an gelöster Kohle ($454\text{ }^{\circ}\text{C}+$; $850\text{ }^{\circ}\text{F}+$) ergibt denselben thermischen Wirkungsgrad wie am Punkt E_1 . Unter den Bedingungen des Punktes E_1 ist der Auflöser relativ groß, um das an diesem Punkt erforderliche hohe Ausmaß an Hydrocrackung zu bewältigen, während der Vergaser eine entsprechend geringe relative Größe hat. Unter den Bedingungen des Punktes E_2 besitzt andererseits der Auflöser auf Grund des geringeren Hydrocrackausmaßes eine relativ geringe Größe, während der Vergaser relativ groß ist. Zwischen den Punkten E_1 und E_2 , d. h. zwischen Ausbeuten an Kohle ($454\text{ }^{\circ}\text{C}+$; $850\text{ }^{\circ}\text{F}+$) von etwa 17,5 und 27 Gew.-%, werden die Größen der Auflöser- und Vergaserzone relativ zueinander ausgeglichen; in dieser Zwischenzone werden die höchsten thermischen Wirkungsgrade erzielt.

Am Punkt X an der Linie E_1E_2 reicht die Ausbeute an gelöster Kohle ($454\text{ }^{\circ}\text{C}+$; $850\text{ }^{\circ}\text{F}+$) gerade zur Deckung des gesamten Wasserstoff- und Brennstoffbedarfs des Verfahrens aus. Bei Ausbeuten an gelöster Kohle ($454\text{ }^{\circ}\text{C}+$; $850\text{ }^{\circ}\text{F}+$) zwischen den Punkten E_1 und X wird das gesamte, nicht für den Verfahrenswasserstoff benötigte Synthesegas als Brennstoff innerhalb des Verfahrens verwertet, so daß keine hydrierende Umwandlung des Synthesegases erforderlich ist

und ein hoher thermischer Wirkungsgrad erzielt wird. Bei Ausbeuten an gelöster Kohle ($454^{\circ}\text{C}+$; $850^{\circ}\text{F}+$) im Bereich zwischen den Punkten X und E_2 kann dagegen die Punkt X übersteigende gelöste Kohle ($454^{\circ}\text{C}+$; $850^{\circ}\text{F}+$) nicht innerhalb des Verfahrens verbraucht werden und erfordert daher eine weitere Umwandlung, wie eine Methanisierung zur Herstellung von handelsfähigem Fördergas.

Fig. 1 zeigt, daß der thermische Wirkungsgrad des kombinierten Verfahrens ansteigt, wenn der Anteil des als Brennstoff verfügbaren Synthesegases erhöht wird und im Bereich des Punktes Y ein Maximum erreicht, wo das erzeugte Synthesegas gerade den gesamten Brennstoffbedarf des Verfahrens deckt. Der Wirkungsgrad beginnt am Punkt Y abzufallen, weil dann mehr Synthesegas produziert wird als im Verfahren als Brennstoff verwertet werden kann und weil am Punkt Y eine Methanisierungsvorrichtung zur Umwandlung des überschüssigen Synthesegases in Fördergas erforderlich wird. Fig. 1 zeigt, daß die verbesserten thermischen Wirkungsgrade des erfindungsgemäßen Verfahrens erzielt werden, wenn die Menge der erzeugten gelösten Kohle ($454^{\circ}\text{C}+$; $850^{\circ}\text{F}+$) dafür ausreicht, jeden beliebigen Anteil (z. B. etwa 5, 10, oder 20 bis zu etwa 90 oder 100 %) des Brennstoffbedarfs des Verfahrens zu decken. Aus Fig. 1 geht jedoch hervor, daß die erfindungsgemäße Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades immer noch (wenn auch in einem verminderten Ausmaß) erzielt wird, wenn die Hauptmenge des erzeugten Synthesegases ohne Methanisierung zur Deckung des Verfahrens-Brennstoffbedarfs verwendet wird, obwohl ein begrenzter Überschuß an Synthesegas erzeugt wird, welcher zur Umwandlung in ein handelsfähiges Produkt einer Methanisierung bedarf. Wenn die erzeugte Synthesegasmenge, welche eine Methanisierung erfordert, zu

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

hoch wird (wie im Punkt Z angezeigt ist), geht der erfindungsgemäße Vorteil einer Wirkungsgraderhöhung verloren. Es ist bemerkenswert, daß eine 1%ige Wirkungsgradsteigerung in einer für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten großtechnischen Anlage eine jährliche Kosteneinsparung von etwa 10 Millionen Dollar ermöglichen kann.

Der Verflüssigungsprozeß sollte bei so scharfen Bedingungen durchgeführt werden, daß der Gewichtsprozentanteil an normalerweise fester, gelöster Kohle ($454^{\circ}\text{C}+$; $850^{\circ}\text{F}+$), bezogen auf die trockene Ausgangskohle, einen beliebigen Wert zwischen 15 und 45 % (breiter Bereich), 15 und 30 % (weniger breiter Bereich) und 17 und 27 % (schmaler Bereich) ausmachen kann; dadurch wird erfindungsgemäß der vorteilhafte thermische Wirkungsgrad erzielt. Wie erwähnt, sollte der Prozentanteil (auf Heizwertbasis) des gesamten Energiebedarfs des Verfahrens, welcher von dem aus diesen Mengen der Vergaserbeschickungen erzeugten Synthesegas stammt, mindestens 5, 10, 20 oder 30 % und bis zu 100 % (auf Heizwertbasis) betragen, wobei die restliche Verfahrensenergie von dem direkt in der Verflüssigungszone erzeugten Brennstoff und/oder von einer äußeren Quelle zugeführter Energie (wie elektrischer Energie) stammt. Es ist vorteilhaft, wenn der kein Synthesegas darstellende Teil des Anlagebrennstoffs vom Verflüssigungsprozeß anstatt aus der Rohkohle stammt, da die vorübergehende Behandlung der Kohle im Verflüssigungsprozeß die Extraktion wertvoller Anteile daraus bei dem erhöhten Wirkungsgrad des Kombinationsprozesses erlaubt.

Wie erwähnt, sind hohe thermische Wirkungsgrade mit mäßigen Ausbeuten an normalerweise fester, gelöster Kohle verbunden,

welche ihrerseits mit mäßigen Verflüssigungsbedingungen einhergehen. Bei mäßigen Bedingungen werden beträchtliche Ausbeuten an in der Verflüssigungszone gebildeten Kohlenwasserstoffgasen und flüssigen Brennstoffen erzielt, während die Erzielung sehr hoher und sehr geringer Ausbeuten an normalerweise fester, gelöster Kohle nicht begünstigt wird. Wie erwähnt, erfordern die mäßigen Bedingungen, welche zu einem relativ ausgeglichenen Gemisch von Kohlenwasserstoffgasen, flüssigen und festen Produkten der Kohleverflüssigungszone führen, eine Anlage, bei der die Größen der Auflöser- und Vergaserzone vernünftig aufeinander abgestimmt sind, wobei beide Zonen eine mittlere Größe besitzen. Wenn die Größen der Auflöser- und Vergaserzone annehmbar ausgeglichen sind, erzeugt der Vergaser mehr Synthesegas als der Wasserstoffbedarf des Verfahrens ausmacht. Ein ausgeglichenes Verfahren erfordert daher eine Anlage mit Einrichtungen zur Förderung eines Stromes von Synthesegas nach der Sauer-gasentfernung zur Verflüssigungszone oder zu einem anderen Ort im Verfahren an einer oder mehreren Stellen, welche mit Brenneinrichtungen zur Verbrennung des Synthesegases oder eines kohlenmonoxidreichen Anteils davon als Anlagebrennstoff ausgerüstet sind. Im allgemeinen ist ein anderer Brennertyp für die Verbrennung von Synthesegas oder Kohlenmonoxid als für die Verbrennung von Kohlenwasserstoffgasen erforderlich. Nur in einer solchen Anlage kann ein optimaler thermischer Wirkungsgrad erzielt werden. Eine Anlage muß diese kritischen Anforderungen daher erfüllen, wenn die erfindungsgemäße Optimierung des thermischen Wirkungsgrades erreicht werden soll.

Ein mäßiger und relativ ausgeglichener Betrieb, wie er vorstehend beschrieben ist, läßt sich sehr leicht dadurch

2 1 2 8 7 2 - 3 6 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

erzielen, daß man den Auflöser das Reaktionsgleichgewicht erreichen läßt, welches er zu begünstigen neigt, ohne die Reaktionen zu hemmen oder in einem Übermaß ablaufen zu lassen. Hydrocrackreaktionen sollten beispielsweise nicht bis zu einem solchen Übermaß ablaufen, daß nur sehr wenig oder keine normalerweise feste, gelöste Kohle erzeugt wird. Andererseits sollten die Hydrocrackreaktionen nicht übermäßig gehemmt werden, da in diesem Falle ein stark verminderter Wirkungsgrad mit sehr hohen Ausbeuten an normalerweise fester, gelöster Kohle resultieren würde. Da die Hydrocrackreaktionen exotherm sind, sollte man die Temperatur im Auflöser auf natürlichem Wege über die Temperatur des Vorerhitzers ansteigen lassen. Wie erwähnt, würde die Verhinderung eines solchen Temperaturanstiegs die Einführung einer beträchtlich erhöhten Menge an Abschreckwasserstoff erfordern, als bei Tolerierung des Temperaturanstieges erforderlich ist. Dies würde den thermischen Wirkungsgrad vermindern, da mehr Wasserstoff als ansonsten nötig hergestellt werden müßte, und außerdem die Aufwendung zusätzlicher Energie zum Unterdrucksetzen des überschüssigen Wasserstoffs erforderlich machen. Die Entwicklung eines Temperaturgefälles zwischen der Vorerhitzer- und Auflöserzone könnte durch eine Temperaturerhöhung in der Vorerhitzerzone, wodurch jeglicher Temperaturunterschied zwischen den beiden Zonen aufgehoben würde, vermieden werden; dies würde jedoch einen übermäßigen Brennstoffverbrauch in der Vorerhitzerzone nötig machen. Jegliche Maßnahme zur Aufrechterhaltung einer üblichen Vorerhitzer- und Auflöser-temperatur würde daher der natürlichen Tendenz der Verflüssigungsreaktion entgegenwirken und den thermischen Wirkungsgrad des Verfahrens herabsetzen.

Der im Verfahren erzeugte Mineralrückstand stellt einen Hydrier- und Hydrocrackkatalysator dar. Seine Rückführung innerhalb des Verfahrens zur Erhöhung seiner Konzentration erhöht die Geschwindigkeiten der Reaktionen, für deren Ablauf eine natürliche Tendenz besteht, wodurch die erforderliche Verweilzeit im Auflöser vermindert und/oder die nötige Größe der Auflöserzone herabgesetzt wird. Der Mineralrückstand wird in der Produktaufschlämmung in Form von sehr kleinen Teilchen (1 bis 20 μm) suspendiert; die geringe Größe der Teilchen erhöht vermutlich ihre katalytische Aktivität. Die Rückführung des katalytischen Materials vermindert die notwendige Lösungsmittelmenge beträchtlich. Daher besteht bei einer Rückführung des Mineralrückstandes des Verfahrens in einer Aufschlämmung mit flüssigem Destillatlösungsmittel in einer ausreichenden Menge zur Erzielung einer geeigneten katalytischen Gleichgewichtsaktivität die Tendenz zur Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades des Verfahrens.

Die durch die Rückführung des Mineralrückstandes des Verfahrens bedingten katalytischen und sonstigen Wirkungen können die Ausbeute an der normalerweise festen, gelösten Kohle in der Verflüssigungszone auf Grund von Hydrocrackreaktionen um etwa die Hälfte oder noch stärker reduzieren sowie eine verstärkte Schwefel- und Sauerstoffentfernung verursachen. Wie aus Fig. 1 hervorgeht, ergibt eine 20 bis 25%ige Ausbeute an Kohle (454 °C+; 850 °F+) bei einem kombinierten Verflüssigungs-Vergasungsverfahren im wesentlichen den maximalen thermischen Wirkungsgrad. Ein entsprechendes Ausmaß an Hydrocrackung kann nicht in zufriedenstellender Weise erzielt werden, indem man die Temperatur im Auflöser ohne Hemmung durch die darin stattfindenden

exothermen Reaktionen ansteigen läßt, da dabei eine übermäßige Verkokung eintreten würde.

Die Verwendung eines äußeren Katalysators im Verflüssigungsprozeß ist der Rückführung des Mineralrückstandes nicht gleichwertig, da die Einverleibung eines äußeren Katalysators im Vergleich zur Verwendung eines inneren oder in situ erzeugten Katalysators die Verfahrenskosten erhöhen und das Verfahren komplizieren und damit den Wirkungsgrad des Verfahrens vermindern würde. Im erfindungsgeßen Verfahren wird daher kein äußerer Katalysator benötigt oder verwendet.

Wie erwähnt, bezieht sich die die Optimierung des thermischen Wirkungsgrades wiedergebende Kurve von Fig. 1 speziell auf die Wirkungsgradoptimierung im Verhältnis zur Ausbeute der normalerweise festen, gelösten Kohle und erfordert, daß die gesamte erhaltene, normalerweise feste, gelöste Kohle ohne jegliche flüssige Kohle oder Kohlenwasserstoffgase zum Vergaser geleitet wird. Für irgendeine Anlage, in welcher die vorgenannte Kurve der Wirkungsgradoptimierung realisiert werden soll, ist es daher ausschlaggebend, daß sie mit einer Vakuumdestillationskolonne (vorzugsweise in Verbindung mit einer bei Atmosphärendruck arbeitenden Kolonne) ausgestattet ist, mit deren Hilfe eine vollständige Abtrennung der normalerweise festen, gelösten Kohle von flüssiger Kohle und Kohlenwasserstoffgasen erreicht wird. Eine bei Atmosphärendruck arbeitende Kolonne allein ist nicht dazu in der Lage, eine vollständige Abtrennung der Destillatflüssigkeit von der normalerweise festen, gelösten Kohle zu erzielen. Die bei Atmosphärendruck arbeitende Kolonne kann nach Bedarf weggelassen werden. Bei Zufuhr von flüssiger Kohle zum Vergaser wird der Wir-

kungsgrad vermindert, da die flüssige Kohle im Gegensatz zur normalerweise festen, gelösten Kohle einen hochwertigen Brenn- bzw. Kraftstoff darstellt. Flüssige Kohle verbraucht bei ihrer Bildung mehr Wasserstoff als normalerweise feste, gelöste Kohle. Der in der flüssigen Zone enthaltene zusätzliche Wasserstoff würde in der Oxidationszone vergeudet werden, wodurch der Verfahrenswirkungsgrad vermindert werden würde.

Fig. 2 zeigt ein Fließschema zur Durchführung des erfindungsgepäßen kombinierten Verfahrens. Getrocknete und pulverisierte Rohkohle, welche die gesamte Rohkohlebeschickung des Verfahrens darstellt, wird durch die Leitung 10 zum Aufschlammungs-Mischbehälter 12 geleitet, wo sie mit der aus der Leitung 14 zuströmenden heißen lösungsmittelhaltigen Kreislaufaufschlammung des Verfahrens vermischt wird. Das lösungsmittelhaltige Gemisch der Kreislaufaufschlammung (1,5 bis 2,5 Gew.-Teile Aufschlammung pro Gew.-Teil Kohle) wird durch die Leitung 16 mit Hilfe der Kolbenpumpe 18 abgepumpt und mit durch die Leitung 20 zuströmendem Kreislaufwasserstoff sowie mit durch die Leitung 92 zuströmendem Frischwasserstoff vermischt, bevor sie durch den rohrförmigen Vorerhitzer 22 geleitet wird, aus welchem sie durch die Leitung 24 in den Auflöser 26 gelangt. Der auf die Ausgangskohle bezogene Wasserstoffanteil beträgt etwa $1,24 \text{ m}^3/\text{kg}$ (etwa 40 000 SCF/ton).

Die Temperatur der Reaktanten am Auslaß des Vorerhitzers 22 beträgt etwa 371 bis 404 °C (etwa 700 bis 760 °F). Bei dieser Temperatur wird die Kohle teilweise im Kreislauflösungsmittel gelöst, und die exothermen Hydrier- und Hydrokrackreaktionen setzen gerade ein. Während die Temperatur all-

2 1 2 8 7 2 - 4 0 -

19.11.1979
AP C 10 G/212 872
55 527/18

mählich längs des Vorerhitzers 22 ansteigt, befindet sich die Temperatur innerhalb des gesamten Auflösers 26 bei einem im allgemeinen gleichmäßigen Wert. Die durch die Hydrocrackreaktionen im Auflöser 26 erzeugte Wärme erhöht die Temperatur der Reaktanten bis auf 449 bis 466 °C (840 bis 870 °F). Durch die Leitung 28 zugeführter Abschreck- bzw. Löschwasserstoff wird in den Auflöser 26 an verschiedenen Stellen eingeblasen, um die Reaktionstemperatur zu regeln und die Intensität der exothermen Reaktionen zu mildern.

Der Ausfluß des Auflösers 26 strömt durch die Leitung 29 zum Dampf/Flüssigkeits-Trennsystem 30. Der vom Kopf dieser Separatoren abgehende heiße Dampfstrom wird in mehreren Wärmeaustauschern und zusätzlichen Dampf/Flüssigkeits-Trennstufen abgekühlt und durch die Leitung 32 abgezogen. Das aus den genannten Separatoren erhaltene flüssige Destillat strömt durch die Leitung 34 zu der bei Atmosphärendruck arbeitenden Fraktionierkolonne 36. Das nichtkondensierte Gas in der Leitung 32 enthält nichtumgesetzten Wasserstoff, Methan und andere leichte Kohlenwasserstoffe sowie H₂S und CO₂ und wird zur Sauer gas-Beseitigungsvorrichtung 38 zur Abtrennung von H₂S und CO₂ geleitet. Der gewonnene Schwefelwasserstoff wird zu elementarem Schwefel umgewandelt, welcher durch die Leitung 40 aus dem Verfahren abgezogen wird. Ein Teil des gereinigten Gases wird durch die Leitung 42 zur Weiterverarbeitung in die Tieftemperaturvorrichtung 44 geleitet, wo ein Großteil des Methans und Äthans als durch die Leitung 46 abziehendes Fördergas und das Propan und Butan als durch die Leitung 48 abziehendes LPG abgetrennt werden. Der gereinigte Wasserstoff (Reinheitsgrad 90 %) in der Leitung 50 wird mit dem

2 1 2 8 7 2

- 41 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

durch die Leitung 52 zugeführten restlichen Gas von der Sauer gas-Behandlungsstufe vermischt und umfaßt in der Leitung 54 den Kreislaufwasserstoff für das Verfahren.

Die flüssige Aufschlammung vom Dampf/Flüssigkeits-Trennsystem 30 wird durch die Leitung 56 abgezogen und in zwei Hauptströme in den Leitungen 58 und 60 aufgeteilt. Der Strom in Leitung 58 umfaßt die Kreislaufaufschlammung, welche Lösungsmittel, normalerweise feste, gelöste Kohle und katalytischen Mineralrückstand enthält. Der nicht-zurückgeführte Anteil dieser Aufschlammung strömt durch die Leitung 60 zu der bei Atmosphärendruck arbeitenden Fraktionierkolonne 36, wo die Hauptprodukte des Verfahrens abgetrennt werden.

In der Fraktionierkolonne 36 wird das Aufschlammungsprodukt bei Atmosphärendruck destilliert, wobei ein Naphtha- bzw. Schwebenzinstrom vom Kopf durch die Leitung 62, ein Mitteldestillatstrom durch die Leitung 64 und ein Sumpfproduktstrom durch die Leitung 66 abgezogen werden. Der Sumpfproduktstrom gelangt durch die Leitung 66 in die Vakuumdestillationskolonne 68. Die Temperatur des der Fraktionierkolonne 36 zugeführten Materials wird normalerweise bei einem genügend hohen Wert gehalten, daß keine zusätzliche Vorerhitzung (außer für Startvorgänge) erforderlich ist. Eine Mischung des durch die Leitung 64 von der bei Atmosphärendruck arbeitenden Kolonne abgezogenen Heizöls und des von der Vakuumdestillationskolonne 68 durch die Leitung 70 abgezogenen Mitteldestillats bildet das Hauptheizölprodukt des Verfahrens und wird durch die Leitung 72 abgezogen. Der Strom in der Leitung 72 umfaßt ein Destillatheizölprodukt (193 bis 454 °C; 380 bis 850 °F); ein Teil

2 1 2 8 7 2

- 42 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

davon kann durch die Leitung 73 zum Aufschlammungs-Mischbehälter 12 zurückgeführt werden, wo er zur Einstellung der Feststoffkonzentration in der eingesetzten Aufschlammung und des Kohle/Lösungsmittel-Verhältnisses dient. Der Kreislaufstrom in Leitung 73 verleiht dem Verfahren insofern Flexibilität, indem er eine Variierung des Verhältnisses des Lösungsmittels zu der zurückgeführten Aufschlammung gestattet, so daß dieses Verhältnis nicht durch das in der Leitung 58 herrschende Verhältnis für das Verfahren festgelegt wird. Er kann ferner die Pumpfähigkeit der Aufschlammung verbessern.

Das aus der Vakuumdestillationskolonne 68 erhaltene Sumpfprodukt, welches aus der gesamten normalerweise festen, gelösten Kohle, ungelösten organischen Substanzen und mineralischen Substanzen ohne jegliche Destillatflüssigkeit oder Kohlenwasserstoffgase besteht, wird durch die Leitung 74 zur Teilloxidations-Vergaserzone 76 übergeführt. Da der Vergaser 76 zur Aufnahme und Verarbeitung eines kohlenwasserstoffhaltigen Aufschlammungs-Beschickungsstromes ausgebildet ist, sollte zwischen der Vakuumkolonne 68 und dem Vergaser 76 keinerlei Kohlenwasserstoffumwandlungsstufe (wie ein Verkoker) vorhanden sein, welche die Aufschlammung zerstören und eine Wiederaufschlammung in Wasser erforderlich machen würde. Die zur Aufschlammung des Kokes erforderliche Wassermenge ist größer als die üblicherweise vom Vergaser 76 benötigte Wassermenge, so daß der Wirkungsgrad des Vergasers 76 durch die bei der Verdampfung des überschüssigen Wassers vergeudete Wärmemenge vermindert wird. Stickstofffreier Sauerstoff für den Vergaser 76 wird in der Sauerstoffanlage 78 erzeugt und durch die Leitung 80 dem Vergaser 76 zugeführt. Wasserdampf wird dem Vergaser 76

durch die Leitung 82 zugeführt. Der gesamte Mineralgehalt der durch die Leitung 10 zugeführten Ausgangskohle wird vom Verfahren als inerte Schlacke durch die Leitung 84 abgezogen, welche vom Boden des Vergasers 76 ausgeht. Im Vergaser 76 wird Synthesegas erzeugt; ein Teil davon wird durch die Leitung 86 in einen Konverter 88 zur Konvertierung, bei der Wasserdampf und CO zu H_2 und CO_2 umgewandelt werden, und anschließend zur Sauer gas-Beseitigungsvorrichtung 89 zur Abtrennung von H_2S und CO_2 geleitet. Der erhaltene gereinigte Wasserstoff (Reinheitsgrad 90 bis 100 %) wird dann mit Hilfe des Kompressors 90 auf den Verfahrensdruck komprimiert und durch die Leitung 92 als Frischwasserstoff für den Vorerhitzer 22 und den Auflöser 26 abgeführt. Wie erwähnt, wird die in der Vergaserzone 76 erzeugte Wärme nicht als Energieverbrauch innerhalb des Verfahrens angesehen, sondern nur als zur Herstellung eines Synthesegases Reaktionsprodukts erforderliche Reaktionswärme.

Es ist ein kritisches Merkmal der Erfindung, daß die im Vergaser 76 erzeugte Synthesegasmenge nicht nur zur Deckung des gesamten Verfahrensbedarfs an molekularem Wasserstoff, sondern auch zur Bereitstellung (ohne Methanisierungsstufe) von 5 bis 100 % des gesamten Wärme- und Energiebedarfs des Verfahrens ausreicht. Zu diesem Zweck wird der nicht zum Konverter 88 strömende Anteil des Synthesegases durch die Leitung 94 zur Sauer gas-Beseitigungsvorrichtung 96 geleitet, in der CO_2 und H_2S entfernt werden. Auf Grund der H_2S -Abtrennung erfüllt das Synthesegas die an einen Brennstoff gestellten ökologischen Normanforderungen, während durch die CO_2 -Abtrennung der Wärmeinhalt des Synthesegases erhöht wird, so daß bei Verwendung des Gases als Brennstoff eine feinere Wärmeregulung erzielt werden kann. Ein Strom

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

2 1 2 8 7 2 - 4 4 -

von gereinigtem Synthesegas strömt durch die Leitung 98 zum Kessel (Boiler) 100. Der Kessel 100 ist mit Einrichtungen zur Verbrennung des Synthesegases als Brennstoff ausgerüstet. Wasser strömt durch die Leitung 102 in den Boiler 100, wo es in Dampf umgewandelt wird, der durch die Leitung 104 als Energieversorgung für das Verfahren, wie zum Antrieb der Kolbenpumpe 18, abgezogen wird. Ein getrennter Synthesegasstrom wird von der Sauer gas-Abtrennvorrichtung 96 durch die Leitung 106 zum Vorerhitzer 22, wo er als Brennstoff dient, geleitet. Das Synthesegas kann analog an irgendeiner anderen Stelle des Verfahrens, wo Brennstoff benötigt wird, eingesetzt werden. Wenn das Synthesegas nicht den gesamten Brennstoffbedarf des Verfahrens deckt, kann man den restlichen Brennstoff und die restliche Energie, welche im Verfahren benötigt werden, von irgendeinem anderen nicht-hochwertigen Brennstoffstrom, welcher direkt in der Verflüssigungszone erzeugt wird, zuführen. Wenn dies wirtschaftlicher ist, kann man die gesamte für das Verfahren benötigte Energie (oder einen Teil davon), welche nicht dem Synthesegas entstammt, von einer außerhalb des Verfahrens befindlichen (nicht gezeigten) Quelle, wie einer Stromquelle, zuführen.

Weiteres Synthesegas kann durch die Leitung 112 zum Konverter 114 zur Erhöhung des H_2/CO -Verhältnisses von 0,6:1 auf 3:1 geleitet werden. Dieses angereicherte Wasserstoffgemisch wird dann durch die Leitung 116 zur Methanisierungsvorrichtung 118 geleitet, in der es in Fördergas umgewandelt wird, welches durch die Leitung 120 zur Vermischung mit dem durch die Leitung 46 strömenden Fördergas abgeführt wird. Der auf den Heizwert bezogene Anteil des durch die Leitung 120 strömenden Fördergases ist geringer

als der als Verfahrensbrennstoff dienende Synthesegasanteil, welcher durch die Leitungen 98 und 106 geleitet wird, um die erfindungsgemäße Verbesserung des thermischen Wirkungsgrades zu erzielen.

Ein Teil des gereinigten Synthesegasstromes wird durch die Leitung 122 zur Tieftemperaturtrennvorrichtung 124 geleitet, wo Wasserstoff und Kohlenmonoxid voneinander getrennt werden. Anstelle der Tieftemperaturvorrichtung 124 kann eine Adsorptionsvorrichtung verwendet werden. Ein wasserstoffreicher Strom wird durch die Leitung 126 abgezogen und kann mit dem Frischwasserstoffstrom in der Leitung 92 vermischt, unabhängig zur Verflüssigungszone geleitet oder als Verfahrensprodukt in den Handel gebracht werden. Ein kohlenmonoxidreicher Strom wird durch die Leitung 128 abgezogen und kann mit dem als Verfahrensbrennstoff verwendeten Synthesegas in der Leitung 98 oder in der Leitung 106 vermischt, als Handelsprodukt abgezogen oder unabhängig als Verfahrensbrennstoff oder Ausgangsmaterial für die chemische Industrie verwendet werden.

Fig. 2 zeigt, daß der Vergaserabschnitt des Verfahrens weitgehend in dem Verflüssigungsabschnitt integriert ist. Die Gesamtbeschickung des Vergaserabschnitts (VTB) stammt vom Verflüssigungsabschnitt, und das gesamte gasförmige Produkt des Vergaserabschnitts (oder dessen Hauptmenge) wird innerhalb des Verfahrens entweder als Reaktant oder als Brennstoff verbraucht.

Ausführungsbeispiel

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

2 1 2 8 7 2

- 46 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

Beispiel 1

Rohe Kentucky-Steinkohle wird pulverisiert, getrocknet und mit vom Verfahren stammender heißer, lösungsmittelhaltiger Kreislaufaufschlammung vermischt. Die Mischung aus Kohle und zurückgeführter Aufschlammung (1,5 bis 2,5 Gew.-Teile Aufschlammung pro Gew.-Teil Kohle) wird zusammen mit Wasserstoff durch eine beheizte Vorerhitzerzone in eine Auflöserzone gepumpt. Der auf Kohle bezogene Wasserstoffanteil beträgt etwa $1,24 \text{ m}^3/\text{kg}$ (etwa 40 000 SCF/ton).

Die Temperatur der Reaktanten am Vorerhitzerauslaß beträgt etwa 371 bis 399 °C (etwa 700 bis 750 °F). An dieser Stelle wird die Kohle teilweise in der Kreislaufaufschlammung gelöst, und die exothermen Hydrier- und Hydrocrackreaktionen haben gerade begonnen. Die durch diese Reaktionen in der Auflöserzone erzeugte Wärme erhöht die Temperatur der Reaktanten weiter bis in den Bereich von 438 bis 466 °C (820 bis 870 °F). Abschreckwasserstoff wird an verschiedenen Stellen in den Auflöser zur Verminderung der Intensität der exothermen Reaktionen eingeblasen.

Der Ausfluß der Auflöserzone strömt durch ein Produkt-trennsystem, welches eine bei Atmosphärendruck arbeitende Kolonne und eine Vakuumkolonne umfaßt. Der aus der Vakuumkolonne erhaltene Rückstand ($454^\circ\text{C}+$; $850^\circ\text{F}+$), welcher den gesamten ungelösten Mineralrückstand sowie die gesamte normalerweise feste, gelöste Kohle enthält und frei von Kohleflüssigkeiten und Kohlenwasserstoffgasen ist, wird in einen Vergaser übergeführt, in welchen Sauerstoff eingeblasen wird. Das im Vergaser erzeugte Synthesegas weist ein H_2/CO -Verhältnis von etwa 0,6:1 auf und strömt durch

2 1 2 8 7 2 - 47 -

19.11.1979
AP C 10 G/212 872
55 527/18

einen Konverter, in welchem Wasserdampf und Kohlenmonoxid zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgewandelt werden und danach zu einer Sauer gas-Äbtrennstufe zur Entfernung von Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff. Der Wasserstoff (Reinheitsgrad 94 %) wird dann komprimiert und als Frischwasserstoff zur Vorerhitzer- und Auflöserzone geleitet.

In diesem Beispiel reicht der der Vergaserzone zugeführte Anteil an kohlenwasserstoffhaltigem Material dafür aus, daß das erzeugte Synthesegas den Wasserstoffbedarf des Verfahrens (unter Einschluß von Verfahrensverlusten) und etwa 5 % des gesamten Energiebedarfs des Verfahrens decken kann, wenn es direkt im Verfahren verbrannt wird. Der restliche Energiebedarf des Verfahrens wird durch Verbrennung der leichten Kohlenwasserstoffgase oder des Naphthas (Schwerbenzins), welche in der Verflüssigungszone erzeugt werden, und elektrische Fremdenergie gedeckt.

Nachstehend wird die Analyse der Ausgangskohle angegeben:

Kentucky-Steinkohle

	Gew.-% <u>(trockene Basis)</u>
Kohlenstoff	71,5
Wasserstoff	5,1
Schwefel	3,2
Stickstoff	1,3
Sauerstoff	9,6
Asche	8,9
Feuchtigkeit	-

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

In der nachstehenden Gegenüberstellung sind die Produkte der Verflüssigungszone angeführt. Man erkennt, daß die Verflüssigungszone außer dem aschehaltigen Rückstand (454 °C+; 850 °F+) sowohl ein flüssiges als auch ein gasförmiges Produkt erzeugt. Das Hauptprodukt des Verfahrens ist ein aschefreies Heiz- bzw. Brennstofföl mit einem Schwefelgehalt von 0,3 Gew.-%, welches in Triebwerken bzw. Kraftanlagen und Industrieanlagen einsetzbar ist.

Produkte der Hydrierstufe (Auflöser)

Ausbeuten in Gew.-%, bezogen auf trockene Kohle

C ₁ -C ₄ -Gas	16,2
Naphtha; C ₅ -193 °C (380 °F)	11,6
Destillatheizöl; 193 bis 454 °C (380 bis 850 °F)	31,6
feste, gelöste Kohle; 454 °C+ (850 °F+)	17,7
ungelöstes organisches Material	5,4
Mineralsubstanzen	9,3
H ₂ S	2,1
CO + CO ₂	1,9
H ₂ O	7,8
NH ₃	0,9
	<hr/>
gesamt	104,5
Wasserstoffverbrauch (Gew.-%)	4,5

Die nachstehend angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die für den Verkauf verbleibenden Produkte nach Abzug des Brennstoffbedarfs einer Anlage (wie beschrieben).

2 1 2 8 7 2

- 49 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

Ausbeuten der Anlageprodukte

Kohlezufuhrgeschwindigkeit, trockene Basis, kg/d (t/d)	27,2 x 10 ⁶	(30 000)
Produkte		
Fördergas: mm m ³ /d (mm SCF/d)	0,66	(23,2)
LPG: m ³ /d (B/d)	2 563	(21 362)
Naphtha: m ³ /d (B/d)	2 874	(23 949)
Destillatheizöl: m ³ /d (B/d)	6 497	(54 140)

Die nachstehenden Daten veranschaulichen die Eingangs- und Ausgangsenergie sowie den thermischen Wirkungsgrad des kombinierten Verfahrens.

Thermischer Wirkungsgrad der Anlage

	mm cal.kg/d	mm BTU/d
Eingang		
Kohle (27,2 x 10 ⁶ kg/d) (30 000 t/d)	193 410	773 640
elektrische Energie (132 Megawatt)*	7 900	31 600
gesamt	201 310	805 240
Ausgang		
Fördergas**	7 688	30 753
LPG	21 431	85 722
Naphtha	32 773	131 092
Destillatheizöl	82 926	331 705
gesamt	144 818	579 272
Thermischer Wirkungsgrad (%)		71,9

* bezogen auf einen thermischen Wirkungsgrad der Kraftanlage von 34 %

** 11 590 cal.kg/m³ (1317 BTU/SCF)

Wenn das kombinierte Verflüssigungs-Vergasungsverfahren so betrieben wird, daß die Menge des von der Verflüssigungszone zur Vergaserzone übergeführten kohlenwasserstoffhaltigen Materials dafür ausreicht, daß der Vergaser eine dafür genügende Synthesegasmenge erzeugt, daß der Wasserstoffbedarf des Verfahrens und nur etwa 5 % des Gesamtenergiebedarfs des Verfahrens gedeckt werden, beträgt der thermische Wirkungsgrad des Kombinationsprozesses somit 71,9 %.

Beispiel 2

Ein kombiniertes Verflüssigungs-Vergasungsverfahren wird analog Beispiel 1 unter Verwendung derselben Kentucky-Steinkohle durchgeführt, außer daß die von der Verflüssigungszone zur Vergasungszone übergeführte Menge an kohlenwasserstoffhaltigem Material dafür ausreicht, daß die Vergasungszone den gesamten Wasserstoffbedarf des Verfahrens (einschließlich Verfahrensverluste) sowie eine dafür ausreichende Synthesegasmenge erzeugt, daß etwa 70 % des gesamten Energiebedarfs des Verfahrens bei direkter Verbrennung im Verfahren gedeckt werden.

Die nachstehende Gegenüberstellung zeigt die Produkte der Verflüssigungszone:

Ausbeuten in Gew.-% der trockenen Kohle

C ₁ -C ₄ -Gas	12,8
Naphtha; C ₅ -193 °C (380 °F)	9,9
Destillatheizöl; 193 bis 454 °C (380 bis 850 °F)	28,8
feste, gelöste Kohle; 454 °C+ (850 °F+)	25,3

2 1 2 8 7 2 - 5 1 -

19.11.1979
 AP C 10 G/212 872
 55 527/18

ungelöstes organisches Material	5,5
Mineralsubstanzen	9,3
H ₂ S	2,0
CO + CO ₂	1,8
H ₂ O	7,7
NH ₃	0,7
	<hr/>
gesamt	103,8
Wasserstoffverbrauch	3,8

Die nachstehend angeführten Ausbeuten beziehen sich auf die Produkte, welche zum Verkauf nach Abzug des Verfahrens-Brennstoffbedarfs für eine Anlage (wie beschrieben) verbleiben.

Ausbeuten der Anlageprodukte

Kohlenzufuhrgeschwindigkeit (trockene Basis), kg/d (t/d)	27,2 x 10 ⁶	(30 000)
Produkte		
Fördergas, mm m ³ /d (mm SCF/d)	2,16	(77)
LPG, m ³ /d (B/d)	2 026	(16 883)
Naphtha, m ³ /d (B/d)	2 453	(20 440)
Destillatheizöl, m ³ /d (B/d)	5 921	(49 343)

Die nachstehenden Daten veranschaulichen die Eingangs- und Ausgangsenergie sowie den thermischen Wirkungsgrad des kombinierten Verfahrens.

212872

- 52 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

Thermischer Wirkungsgrad der Anlage

	mm cal.kg/d	mm BTU/d
Eingang		
Kohle (27,24 x 10 ⁶ kg/d) (30 000 t/d)	193 410	773 640
elektrische Energie (132 Megawatt)	7 900	31 600
gesamt	<u>201 310</u>	<u>805 240</u>
Ausgang		
Fördergas*	25 364	101 457
LPG	16 933	67 731
Naphtha	27 970	111 880
Destillattheizöl	<u>75 579</u>	<u>302 314</u>
gesamt	145 846	583 382
Thermischer Wirkungsgrad (%)		72,4

* 11 590 cal.kg/m³ (1 317 BTU/SCF)

Der thermische Wirkungsgrad dieses Beispiels (72,4 %) ist höher als jener von Beispiel 1 (71,9 %), obwohl in beiden Beispielen dieselbe Kentucky-Steinkohle eingesetzt wird (der Unterschied macht 0,5 % aus). Somit wird ein höherer thermischer Wirkungsgrad erzielt, wenn der Vergaser den gesamten Wasserstoffbedarf des Verfahrens plus 70 % anstatt 5 % des Energiebedarfs des Verfahrens deckt. In einer technischen Anlage mit der Ausgangskohlenkapazität dieser Beispiele führt eine 0,5%ige Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades zu einer jährlichen Kosteneinsparung von etwa 5 Millionen Dollar.

Beispiel 3

Ein kombiniertes Verflüssigungs-Vergasungsverfahren wird analog Beispiel 2 unter Verwendung derselben Kentucky-Steinkohle durchgeführt, außer daß das gesamte Synthesegas, welches im Überschuß über die zur Deckung des Wasserstoffbedarfs des Verfahrens erforderliche Menge erzeugt wird, für den Verkauf methanisiert wird. Der gesamte Brennstoffbedarf des Verfahrens wird durch das in der Verflüssigungsstufe erzeugte C₁-C₂-Gas gedeckt.

Nachstehend werden die Produkte der Verflüssigungszone angeführt:

Ausbeuten in Gew.-% der trockenen Kohle

C ₁ -C ₄ -Gas	12,8
Naphtha; C ₅ -193 °C (380 °F)	9,9
Destillatheizöl; 193 bis 454 °C (380 bis 850 °F)	28,8
feste, gelöste Kohle; 454 °C+ (850 °F+)	25,3
ungelöstes organisches Material	5,5
Mineralsubstanzen	9,3
H ₂ S	2,0
CO + CO ₂	1,8
H ₂ O	7,7
NH ₃	0,7
	<hr/>
gesamt	103,8
Wasserstoffverbrauch	3,8

Die nachstehenden Ausbeuten beziehen sich auf die Produkte, welche für den Verkauf nach Abzug der Brennstoffeigenschaften einer Anlage (wie beschrieben) verbleiben.

212872 - 54 -

19.11.1979
 AP C 10 GZ212 872
 55 527/18

Ausbeuten der Anlageprodukte

Kohlenzufuhrgeschwindigkeit
 (trockene Basis), kg/d (t/d) 27,2 x 10⁶ (30 000)

Produkte

Fördergas, mm m ³ /d (mm SCF/d)	2,21	(78)
LPG, m ³ /d (B/d)	2 026	(16 883)
Naphtha, m ³ /d (B/d)	2 453	(20 440)
Destillatheizöl, m ³ /d (B/d)	5 921	(49 343)

Die nachstehenden Daten veranschaulichen die Eingangs- und Ausgangsenergie sowie den thermischen Wirkungsgrad des kombinierten Verfahrens.

Thermischer Wirkungsgrad der Anlage

	mm cal.kg/d	mm BTU/d
Eingang		
Kohle (27,2 x 10 ⁶) (30 000 t/d)	193 410	773 640
elektrische Energie (132 Megawatt)	7 900	31 600
gesamt	201 310	805 240
Ausgang		
Fördergas*	20 368	81 472
LPG	16 933	67 731
Naphtha	27 970	111 880
Destillatheizöl	75 579	302 314
gesamt	140 850	563 397
Thermischer Wirkungsgrad (%)		70,0

* 9 205 cal.kg/m³ (1 046 BTU/SCF)

Während in den Beispielen 1 und 2 thermische Wirkungsgrade von 71,9 und 72,4 % erzielt werden, wenn überschüssiges Synthesegas über jene Menge hinaus erzeugt wird, welche zur Deckung des Wasserstoffbedarfs des Verfahrens bei direkter Verwendung des überschüssigen Synthesegases als Anlagebrennstoff benötigt wird, zeigt der thermische Wirkungsgrad dieses Beispiels (70 %) an, daß eine nachteilige Verminderung des thermischen Wirkungsgrades eintritt, wenn überschüssiges Synthesegas erzeugt wird, wobei das überschüssige Synthesegas durch Hydrierung zu einem handelsfähigen Brennstoff veredelt anstatt direkt in der Anlage verbrannt wird.

Beispiel 4

Es wird ein kombinierter Verflüssigungs-Vergasungsprozeß analog Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß als Ausgangskohle eine West Virginia Pittsburgh-Schichtsteinkohle (seam bituminous coal) verwendet wird. Die von der Verflüssigungszone zu der Vergasungszone geleitete Menge an kohlenwasserstoffhaltigem Material reicht dafür aus, daß die Vergasungszone den gesamten Wasserstoffbedarf des Verfahrens (einschließlich Verfahrensverluste) decken sowie zusätzlich eine genügende Synthesegasmenge erzeugen kann, daß etwa 5 % des gesamten Energiebedarfs des Verfahrens bei direkter Verbrennung im Verfahren gedeckt sind.

Nachstehend wird die Analyse der Ausgangskohle angeführt:

212872 - 56 -

19.11.1979
AP C 10 G/212 872
55 527/18

West Virginia Pittsburgh-Schichtkohle

	Gew.-% <u>(trockene Basis)</u>
Kohlenstoff	67,4
Wasserstoff	4,6
Schwefel	4,2
Stickstoff	1,2
Sauerstoff	7,5
Asche	15,1

Nachstehend werden die Produkte der Verflüssigungszone angeführt:

Ausbeuten in Gew.-% der trockenen Kohle

C ₁ -C ₄	17,5
Naphtha; C ₅ -193 °C (380 °F)	10,6
Destillatheizöl; 193 bis 454 °C (380 bis 850 °F)	26,3
feste, gelöste Kohle; 454 °C+ (850 °F+)	18,0
ungelöstes organisches Material	6,8
Mineralsubstanzen	15,1
H ₂ S	3,0
CO + CO ₂	1,2
H ₂ O	5,7
NH ₃	0,5
	<hr/>
gesamt	104,7
Wasserstoffverbrauch	4,7

Die nachstehenden Ausbeuten beziehen sich auf die Produkte, welche für den Verkauf nach Abzug der Brennstoffeigenschaften einer Anlage (wie beschrieben) verbleiben.

212872 - 57 -

19.11.1979
 AP C 10 G/212 872
 55 527/18

Ausbeuten der Anlageprodukte

Kohlenzufuhrgeschwindigkeit
 (trockene Basis), kg/d (t/d) $27,2 \times 10^6$ (30 000)

Produkte

Fördergas, mm m ³ /d (mm SCF/d)	0,74	(26,2)
LPG, m ³ /d (B/d)	2 769	(23 078)
Naphtha, m ³ /d (B/d)	2 626	(21 885)
Destillatheizöl, m ³ /d (B/d)	5 407	(45 060)

Die nachstehenden Daten veranschaulichen die Eingangs- und Ausgangsenergie sowie den thermischen Wirkungsgrad des kombinierten Verfahrens.

Thermischer Wirkungsgrad der Anlage

	mm cal.kg/d	mm BTU/d
Eingang		
Kohle ($27,2 \times 10^6$ kg/d) (30 000 t/d)	183 525	734 100
elektrische Energie (132 Megawatt)	7 900	31 600
gesamt	<u>191 425</u>	<u>765 700</u>
Ausgang		
Fördergas	8 611	34 445
LPG	23 145	92 579
Naphtha	29 948	119 791
Destillatheizöl	69 018	276 071
gesamt	<u>130 722</u>	<u>522 886</u>
Thermischer Wirkungsgrad (%)		68,3

Beispiel 5

Ein weiterer kombinierter Verflüssigungs-Vergasungsprozeß wird analog Beispiel 4 unter Verwendung derselben West Virginia Pittsburgh-Schichtkohle durchgeführt, außer daß die von der Verflüssigungszone zur Vergasungszone geleitete Menge an kohlenwasserstoffhaltigem Material dafür ausreicht, daß die Vergasungszone den gesamten Wasserstoffbedarf des Verfahrens decken sowie eine genügende Synthesegasmenge erzeugen kann, daß etwa 37 % des Energiebedarfs des Verfahrens bei direkter Verbrennung im Verfahren gedeckt sind.

Nachstehend werden die Produkte der Verflüssigungszone angeführt:

Ausbeuten in Gew.-% der trockenen Kohle

C ₁ -C ₄ -Gas	16,0
Naphtha; C ₅ -193 °C (380 °F)	9,8
Destillatheizöl; 193 bis 454 °C (380 bis 850 °F)	25,1
feste, gelöste Kohle; 454 °C+ (850 °F+)	21,7
ungelöstes organisches Material	6,5
Mineralsubstanzen	15,1
H ₂ S	2,9
CO + CO ₂	1,3
H ₂ O	5,4
NH ₃	0,4
	<hr/>
gesamt	104,2
Wasserstoffverbrauch	4,2

Die nachstehenden Ausbeuten beziehen sich auf die Produkte, welche für den Verkauf nach Abzug der Brennstoffeigenschaften einer Anlage (wie beschrieben) verbleiben.

212872

- 59 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

Ausbeuten der Anlageprodukte

Kohlenzufuhrgeschwindigkeit
(trockene Basis), kg/d (t/d) $27,2 \times 10^6$ (30 000)

Produkte

Fördergas, mm m ³ /d (mm SCF/d)	1,83	64,8
LPG, m ³ /d (B/d)	2 200	18 338
Naphtha, m ³ /d (B/d)	2 428	20 233
Destillatheizöl, m ³ /d (B/d)	5 160	43 004

Die nachstehenden Daten veranschaulichen die Eingangs- und Ausgangsenergie sowie den thermischen Wirkungsgrad des kombinierten Verfahrens.

Thermischer Wirkungsgrad der Anlage

	mm cal.kg/d	mm BTU/d
Eingang		
Kohle ($27,2 \times 10^6$) (30 000 t/d)	183 525	734 100
elektrische Energie (132 Megawatt)	7 900	31 600
gesamt	191 425	765 700
Ausgang		
Fördergas	21 319	85 276
LPG	18 391	73 564
Naphtha	27 688	110 750
Destillatheizöl	65 869	263 475
gesamt	133 267	573 065
Thermischer Wirkungsgrad (%)		69,6

2 1 2 8 7 2 - 6 0 -

19.11.1979
AP C 10 G/212 872
55 527/18

Der thermische Wirkungsgrad ist in diesem Beispiel höher als in Beispiel 4, obwohl in beiden Beispielen dieselbe Pittsburgh-Schichtkohle verwendet wird (der Unterschied beträgt 1,3 %). Der höhere thermische Wirkungsgrad dieses Beispiels veranschaulicht den Vorteil, welcher erzielt wird, wenn man den Vergaser mit genügend gelöster Kohle (454 °C+; 850 °F+) beschickt, daß der Vergaser in der Lage ist, den gesamten Wasserstoffbedarf des Verfahrens plus 37 % anstatt 5 % des Energiebedarfs des Verfahrens durch direkte Verbrennung von Synthesegas zu decken.

2 1 2 8 7 2

- 61 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

Erfindungsanspruch

1. Kombiniertes Kohle-Verflüssigungs-Vergasungsverfahren, gekennzeichnet dadurch, daß man
 - a) eine mineralhaltige Ausgangs-Kohle, Wasserstoff, zurückgeführtes gelöstes flüssiges Lösungsmittel, zurückgeführte normalerweise feste, gelöste Kohle und zurückgeführten Mineralrückstand in eine Kohle-verflüssigungszone leitet, um kohlenwasserstoffhaltiges Material aus dem Mineralrückstand herauszulösen und das kohlenwasserstoffhaltige Material zu hydrocracken und dadurch ein Gemisch zu erzeugen, welches Kohlenwasserstoffgase, gelöste Flüssigkeit, normalerweise feste, gelöste Kohle und suspendierten Mineralrückstand enthält,
 - b) Destillatflüssigkeit und Kohlenwasserstoffgase von einer Aufschlammung abtrennt, welche die genannte normalerweise feste, gelöste Kohle, Lösungsmittel und Mineralrückstand enthält,
 - c) einen Teil der Aufschlammung zur Verflüssigungszone zurückführt,
 - d) den Rest der Aufschlammung für die Destillation in eine Destilliervorrichtung leitet, welche eine Vakuumdestillationskolonne einschließt, wobei die als Sumpfprodukt aus der Vakuumdestillationskolonne erhaltene Aufschlammung eine Vergaserbeschickungsaufschlammung umfaßt, welche praktisch die gesamte normalerweise feste, gelöste Kohle und die Mineralrückstandsausbeute der Verflüssigungszone im wesentlichen

212872

- 62 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

ohne normalerweise flüssige Kohle und Kohlenwasserstoffgase enthält,

- e) die Vergaserbeschickungsaufschlammung in eine Vergasungszone überführt, wobei die Vergaserbeschickungsaufschlammung im wesentlichen das gesamte kohlenwasserstoffhaltige Einsatzmaterial für die Vergasungszone umfaßt, Wasser oder Wasserdampf in die Vergasungszone einspritzt, wobei die Vergasungszone eine Oxidationszone mit einer maximalen Temperatur zwischen 1204 und 1982 °C (2200 und 3600 °F) für die Umwandlung des darin befindlichen kohlenwasserstoffhaltigen Materials zu Synthesegas mit einem Molverhältnis von H_2 zu CO kleiner als 1 beinhaltet, wobei die Menge an kohlenwasserstoffhaltigem Material, die in die Vergasungszone geleitet wird, ausreichend ist, um in der Vergasungszone eine zusätzliche Menge an Synthesegas als der benötigten Menge an Verfahrenswasserstoff zu erzeugen, die den thermischen Wirkungsgrad des Verfahrens, wenn man sie als Brennstoff innerhalb des Verfahrens verbrennt, erhöht,
- f) einen Teil dieses Synthesegases durch eine (katalytische) Kohlenoxid-Konvertierung (shift reaction) in einen ersten wasserstoffreichen Gasstrom umwandelt und diesen Strom als Verfahrenswasserstoff zur Verflüssigungszone leitet, und
- g) von mindestens einem Teil der zusätzlichen Menge an Synthesegas H_2 von CO trennt, um einen zweiten wasserstoffreichen Gasstrom und einen kohlenmonoxidreichen Gasstrom zu erhalten, wobei man eine Menge

2 1 2 8 7 2 - 6 3 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

von mindestens 60 Mol-% des gesamten CO- plus H₂-
Gehaltes der zusätzlichen Menge an Synthesegas als
Brennstoff bei der Durchführung des Verfahrens ver-
brennt, um auf Wärmebasis 5 bis 100 % der gesamten
für das Verfahren erforderlichen Energie bereitzu-
stellen, wobei mindestens ein Teil des kohlenmon-
oxidreichen Gasstromes als Brennstoff verbrannt wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil der zusätzlichen Menge an Synthesegas nicht der H₂-CO-Trennstufe unterworfen wird, sondern als Brennstoff im Verfahren verbrannt wird.
3. Verfahren nach Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil der zusätzlichen Menge an Synthesegas in einen anderen Brennstoff umgewandelt wird.
4. Verfahren nach Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß man den zweiten wasserstoffreichen Gasstrom in die Kohleverflüssigungszone leitet.
5. Verfahren nach Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Menge an normalerweise fester, gelöster Kohle in der Vergaserbeschickungsaufschlammung zwischen 15 und 45 Gew.-% beträgt.
6. Verfahren nach Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Menge an normalerweise fester, gelöster Kohle in der Vergaserbeschickungsaufschlammung zwischen 15 und 30 Gew.-% beträgt.

2 1 2 8 7 2

- 64 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

7. Verfahren nach Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Menge an normalerweise fester, gelöster Kohle in der Vergaserbeschickungsaufschlämmung zwischen 17 und 27 Gew.-% der Ausgangskohle beträgt.
8. Verfahren nach Punkten 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß man den Mineralrückstand als Schlacke aus der Vergaserzone entfernt.
9. Verfahren nach Punkten 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß es keine Stufe zur Abtrennung des Mineralrückstandes von der normalerweise festen, gelösten Kohle beinhaltet.
10. Verfahren nach Punkten 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß die maximale Temperatur in der Vergasungszone 1204 bis 1982 °C (2200 bis 3600 °F) beträgt.
11. Verfahren nach Punkten 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß die maximale Temperatur in der Vergasungszone 1315 bis 1760 °C (2400 bis 3200 °F) beträgt.
12. Verfahren nach Punkten 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß die maximale Temperatur in der Vergasungszone 1371 bis 1982 °C (2500 bis 3600 °F) beträgt.
13. Verfahren nach Punkten 1 bis 12, gekennzeichnet dadurch, daß die gesamte Koksausbeute in der Verflüssigungszone weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangskohle, beträgt.
14. Verfahren nach Punkten 1 bis 13, gekennzeichnet dadurch, daß mindestens 70 Mol-% des CO- plus H₂-Gehaltes der zusätzlichen Menge an Synthesegas als Brennstoff im Verfahren verbrannt wird.

2 1 2 8 7 2

- 65 -

19.11.1979

AP C 10 G/212 872

55 527/18

15. Verfahren nach Punkten 1 bis 14, gekennzeichnet dadurch, daß die Vergaserbeschickungsaufschlammung praktisch wasserfrei ist.
16. Verfahren nach Punkten 1 bis 15, gekennzeichnet dadurch, daß das Molverhältnis von H_2 zu CO in dem Synthesegas weniger als 0,9 beträgt.
17. Verfahren nach Punkten 1 bis 15, gekennzeichnet dadurch, daß das Molverhältnis von H_2 zu CO im Synthesegas weniger als 0,8 beträgt.
18. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß der andere Brennstoff Methan ist.
19. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß der andere Brennstoff Methanol ist.
20. Verfahren nach Punkten 1 bis 19, gekennzeichnet dadurch, daß die H_2 -CO-Trennungsstufe eine Tieftemperatur-trennungsstufe ist.
21. Verfahren nach Punkten 1 bis 19, gekennzeichnet dadurch, daß die H_2 -CO-Trennungsstufe eine Adsorptionstrennungsstufe ist.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

