



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **242 630 A1**4(51) **C 10 G 9/14**
C 10 G 9/00**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 10 G / 282 809 1	(22)	13.11.85	(44)	04.02.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD.

(72) Wallach, Dagobert, Dr. rer. nat.; Zimmermann, Gerhard, Prof. Dr. habil.; Ondruschka, Bernd, Dr. rer. nat.; Anders, Klaus, Prof. Dr. sc. nat.; Schulze, Helmut, Obering.; Klepel, Gottfried, Dr.-Ing.; Kunze, Peter, Dr. rer. nat.; Sommer, Holm, Dr. rer. nat.; Krumsdorf, Thomas, Dipl.-Ing., DD

(54) **Verfahren zur Behandlung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffmaterialien**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffmaterialien, wie sie bei der Entgasung von Kohle anfallen, bei der die Asphaltene und öllöslichen Aschen durch erhöhten Druck und erhöhte Temperatur ohne Wasserstoffgas und ohne Katalysator mittels einer HT-HP-Reaktivkomponente in wertvolle Öle, die einer direkten Weiterverarbeitung zugeführt werden können, umgewandelt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Behandlung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffmaterialien carbochemischen Ursprungs, insbesondere solcher Produkte, die bei der Entgasung von Kohle als teerartige Flüssigprodukte anfallen und Asphaltene und Asche enthalten, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Kohlenwasserstoffmaterial mit einer Menge von 2 bis 50 Vol.-%, bezogen auf das Kohlenwasserstoffmaterial, mit einer HT-HP-Reaktivkomponente vermischt, diese Mischung bei 573 bis 773 K und bei einem Druck von 7 bis 50 MPa unter überkritischen Bedingungen während einer Zeit von 20 bis 200 Minuten ohne Zugabe von Wasserstoffgas und in Abwesenheit von Katalysatoren in einer Reaktionszone behandelt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als HT-HP-Reaktivkomponente mono- und poly-Alkyларomaten, Hydroaromaten, mono- und poly-Alkenoaromaten, sauerstofffunktionalisierte Kohlenwasserstoffe, mono- und poly-Alkylnaphthene und/oder deren Gemische eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als HT-HP-Reaktivkomponente technische Kohlenwasserstofffraktionen, wie z. B. Produkte der hydrokatalytischen Wandlung von Erdöl- und/oder Kohleölfractionen, die z. B. Alkylnaphthene, Alkyларomaten, Hydroaromaten, Alkenoaromaten, sauerstofffunktionalisierte Kohlenwasserstoffe enthalten, verwendet werden.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Kohlenwasserstoffmaterial eine teerartige Fraktion aus der Schnellentgasung von Kohle nach dem Prinzip der Wirbelschichttechnologie eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffmaterialien, insbesondere von solchen aus der Kohleveredlung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Verfahren zur Entgasung von Kohle liefern feste koksartige Produkte, teerartige Flüssigprodukte und Schwelgas. Die Flüssigprodukte, nachfolgend als Teer bezeichnet, weisen zum Teil größere Anteile an mitgerissenen, feinteiligen Kokspartikeln, Asphaltene und Metallverbindungen, insbesondere öllösliche Alkali- und Erdalkaliverbindungen, sogenannte „öllösliche Aschen“ auf. Während die in diesem Teer enthaltenen Feststoffe durch aufwendige Filtrations- und Sedimentationsverfahren abgetrennt werden können, verbleiben die öllöslichen Aschen und Asphaltene im Teer und wirken sich sehr nachteilig auf die Weiterverarbeitung nach bekannten klassischen Teerverarbeitungstechnologien aus. So führt die Anwesenheit von öllöslichen Aschen bei der thermischen destruktiven Verarbeitung von Teeren zu Koks dazu, daß keine Erzeugung eines gut strukturierten Elektrodenkokes gewährleistet ist. Weiterhin werden dadurch die elektrischen Eigenschaften des Elektrodenkokes ungünstig beeinflusst.

Bei der hydrokatalytischen Verarbeitung von Teer im Gemisch mit Teerölen nach dem Verfahren der Tieftemperaturhochdruckhydrierung ist der Asphaltengehalt auf maximal 3 Ma.-% und der Aschegehalt auf maximal 3,5 mg/100g Einsatzprodukt limitiert. Insbesondere die öllöslichen Aschen zersetzen sich unter den Reaktionsbedingungen und die Metallkomponenten scheiden sich auf dem Festbettraffinationskatalysator ab, was zu einer schnellen Desaktivierung des Katalysators führt. Auch bei der hydrokatalytischen Verarbeitung von Teeren nach der Sumpphasentechnologie desaktivieren öllösliche Metallsalze die suspendierten Katalysatoren. Des Weiteren führen Asphaltkonzentrationen über 4 Ma.-% im Einsatzprodukt unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu Inhomogenitäten und Ausfällungen, in deren Folge es zu Verstopfungen von Rohrleitungen und Apparaturen kommen kann, wodurch Betriebsstörungen ausgelöst werden können. Es ist bekannt, Teere mit hohen Asche- und Asphaltgehalten einer Destraktion mit überkritischen Gasen zu unterziehen (W. Eisenbach, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie 34 [1981] 296). Nach diesem Verfahren wurde zum Beispiel Braunkohlen-Hochtemperaturteer mit Gasen, wie Methan, Ethan, Ethylen, Propan oder Kohlendioxid behandelt. Die über Kopf des Destraktors abgehende Fraktion wird entspannt und dabei in Destillatöle, insbesondere Paraffine und Kreosote, und in das zur Destraktion verwendete Gas getrennt. Die Rückstandsfraktion, die aus dem Sumpf des Destraktors abgezogen wird, enthält neben den Feststoffen, wie Koksteilchen und Metallverbindungen, hauptsächlich die hochmolekularen Asphaltene.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß ständig große Gasmengen für die Destraktion komprimiert werden müssen. Diese Volumenarbeit drückt sich in hohen Energiekosten aus.

Außerdem gehen die im Rückstand verbleibenden Asphaltene als potentielle Destillatölquelle verloren, was sich in einem ungenügenden Kohlenstoffausnutzungsgrad ausdrückt.

Weiterhin sind Extraktionsverfahren unter überkritischen Bedingungen bekannt, die als Extraktionsmittel Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel n-Paraffine, Cyclohexan, Benzen, Toluol u.ä., einsetzen (SU-PS 113325, DD-PS 50829).

Auch in diesen Fällen reichern sich die Asphaltene im Rückstand an und gehen einer stofflichen Verwertung verloren.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, ein verbessertes Verfahren zur Behandlung von Kohlenwasserstoffmaterialien carbochemischen Ursprungs zu entwickeln, das mit einem hohen Ausnutzungsgrad der Kohlenwasserstoffsubstanz arbeitet und eine maximale Ausbeute an Destillatölen gewährleistet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird, besteht darin, ein Verfahren zur Behandlung von Kohlenwasserstoffmaterialien carbochemischen Ursprungs zu entwickeln, bei dem durch Stoffumwandlungsvorgänge die für eine Weiterverarbeitung störenden öllöslichen Aschen beseitigt werden und die zur Verkokung neigenden Asphaltene zu

Ölkomponenten abgebaut werden und dadurch die Zielproduktausbeute erhöht wird.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Kohlenwasserstoffmaterial mit 2 bis 50 Vol.-% eines reaktiven Lösungsmittels vermischt wird, daß diese Mischung dann auf Druck gebracht und aufgeheizt wird und ohne Zugabe von Wasserstoffgas sowie ohne Zugabe eines Katalysators in Gegenwart einer Hochtemperatur-Hochdruck-Reaktivkomponente (HT-HP-Reaktivkomponente) in einer Reaktionszone unter überkritischen Bedingungen bei 573 bis 773 K und 7 bis 50 MPa bei einer Verweilzeit von 20 bis 200 Minuten behandelt wird. Dabei wurde überraschend gefunden, daß eine weitgehende Umwandlung der hochmolekularen Asphaltene in niedermolekulare Destillatöle erfolgt. Gleichzeitig werden die öllöslichen Aschen zerstört. Bei diesen Aschen handelt es sich um öllösliche Alkali- und Erdalkaliverbindungen, die durch die erfindungsgemäße Behandlung der Kohlenwasserstoffmaterialien zersetzt und ausgefällt werden und sich im Rückstand anreichern.

Es hat sich als günstig erwiesen, die Umsetzung kontinuierlich in einem Rohrreaktor durchzuführen.

Das Reaktionsprodukt wird anschließend in Fraktionen getrennt. Die HT-HP-Reaktivkomponente wird in einer Menge von 2 bis 50 Vol.-%, bevorzugt 5 bis 30 Vol.-%, bezogen auf das Kohlenwasserstoffmaterial zugesetzt. Bei Verwendung einer niedrig siedenden HT-HP-Reaktivkomponente wird die Fraktionierung dadurch erreicht, daß das unter überkritischen Bedingungen stehende Reaktionsgemisch in bekannter Weise durch Entspannung beziehungsweise durch Temperaturerhöhung getrennt wird.

Beim Einsatz einer hochsiedenden HT-HP-Komponente macht sich eine zusätzliche Destraktion, zum Beispiel mit Gasen wie CO_2 , CH_4 , in an sich bekannter Weise erforderlich.

In jedem Fall erhält man eine feststoffreiche Fraktion, die auch die öllöslichen Aschen in Form ihrer Fällungsprodukte enthält und eine flüssige Fraktion, die aus den zusätzlich gebildeten Ölkomponenten der Umwandlung der Asphaltene, der HT-HP-Komponente und den eigentlichen Teerölen besteht.

Die HT-HP-Komponente kann, gegebenenfalls durch Destillation, abgetrennt und im Kreislauf geführt werden.

Es hat sich als günstig erwiesen, verfahrenseigene, aufhydrierte Fraktionen als HT-HP-Reaktivkomponente einzusetzen. Bei Verwendung von hochsiedenden HT-HP-Reaktivkomponenten werden bevorzugt 1 bis 30 Ma.-% einer niedrigsiedenden Komponente beigemischt, die unter den genannten Reaktionsbedingungen überkritisch ist.

Als HT-HP-Reaktivkomponenten dienen auch Tetralin, Dekalin, Tetrahydrochinolin, Cyclohexanol, Toluol, Xylene, Alkylcyclohexane aber auch technische Kohlenwasserstoffreaktionen, wie z. B. Produkte aus der hydrokatalytischen Wandlung von Erdöl- und/oder Kohleölfractionen, die z. B. mono- und poly-Alkyl-naphthene, Alkyl- und Hydroaromaten und mono- und poly-Alkenoaromaten enthalten können.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für die Behandlung insbesondere hochsiedender feststoffreicher Teere, wie sie vorwiegend bei der Schnellvergasung von Kohle anfallen. Da das Verfahren in Abwesenheit von Wasserstoffgas betrieben wird, erfolgt nur eine Druckerhöhung der flüssigen Reaktionsmischung, so daß keine Volumenarbeit aufgebracht werden muß, was sich in einem geringeren Energieverbrauch ausdrückt. Außerdem werden keine eigens dafür hergestellten Katalysatoren benötigt, was die Gesamtkonomie des Verfahrens günstig gestaltet.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll anhand von nachfolgenden Beispielen weiter erläutert werden.

Beispiel 1

100 ml Teer aus der Schnellvergasung von Kohle mit einem Asphaltengehalt von 9,2 Ma.-% wurde mit 40 ml Tetralin vermischt und in einem Schüttelautoklav bei 703 K und 36 MPa 40 Minuten behandelt. Danach wurde rasch abgekühlt und entspannt. Nach Abtrennung von 50 ml einer bis 498 K siedenden Fraktion und der Feststoffe wurde im Rückstand ein Asphaltengehalt von 1 Ma.-% gefunden.

Beispiel 2

100 g Teer aus der Wirbelschichtentgasung von Braunkohle mit einem Asphaltengehalt von 12,3 Ma.-% und einem Anteil an löslichen Aschen von 470 mg, bezogen auf 100 g Teereinsatz, wurde mit 40 ml Tetralin vermischt und in einem Schüttelautoklav bei 723 K und 30 MPa 50 Minuten behandelt. Danach wurde abgekühlt, entspannt und nach Abtrennung von 55 ml einer bis 498 K siedenden Fraktion und der Feststoffe wurde ein Rückstand erhalten, der einen Asphaltengehalt von 1,5 Ma.-% und einen Anteil an löslichen Aschen von etwa 10 mg, bezogen auf 100 g Rückstand, aufwies.

Beispiel 3

100 ml Teer aus der Schnellvergasung von Kohle mit einem Asphaltengehalt von 9,2 Ma.-% wurde mit 40 ml der in Beispiel 1 abgetrennten, bis 498 K siedenden Fraktion vermischt und unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen behandelt. Nach der Aufarbeitung wurde im Rückstand ein Asphaltengehalt von 2,5 Ma.-% gefunden. Wird die bis 506 K siedende Fraktion vor ihrer weiteren Verwendung hydriert, sinkt der Asphaltengehalt auf 1 Ma.-%.

Beispiel 4

100 ml Teer aus der Schnellvergasung von Kohle mit einem Asphaltengehalt von 9,2 Ma.-% wird mit 28 ml Hydrosplattparaffin und 12 ml Tetralin vermischt und unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen behandelt. Nach der Aufarbeitung wurde ein Asphaltengehalt von 1 Ma.-% gefunden.