

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK  
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

# PATENTSCHRIFT 150 548

## Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl. <sup>3</sup>	
(11)	150 548	(44)	09.09.81	3(51)	B 01 D 37/02
(21)	AP B 01 D / 220 939	(22)	07.05.80		
(31)	SN 36,855	(32)	07.05.79	(33)	US

---

(71) siehe (73)

(72) Carr, Norman L.; McGinnis, Edgar L., US

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

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

---

(54) Verfahren zur Erhöhung der Filtrationsgeschwindigkeit eines  
flüssigen Kohleschlammes

---

(57) Die Filtrationsgeschwindigkeit eines flüssigen Kohleschlammes wird erhöht, indem vor der Filtration Äthylenvinylazetatpolymer zum Schlamm gegeben wird oder indem ein Anschwemmkuhen der Filterhilfe vor der Filtration mit einer Äthylenvinylazetatpolymer-öllösung gewaschen wird.

220939-1-

AP B01D/220 939

57 238 18

Verfahren zur Erhöhung der Filtrationsgeschwindigkeit  
eines flüssigen Kohleschlammes

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Filtration  
eines flüssigen Kohleschlammes.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es wurden verschiedene Solvatationsverfahren zur Herstellung  
von sowohl flüssigen als auch festen, entmineralisierten,  
kohlenstoffhaltigen Brennstoffen aus Kohle entwickelt. Eines  
dieser Verfahren ist als das Lösungsmittelraffinierte Kohle-  
verfahren (SRC) bekannt. Das SRC-Verfahren ist ein Solvata-  
tionsverfahren zur Herstellung aufgelöster, flüssiger und  
fester kohlenstoffhaltiger Brennstoffe aus Kohle. In diesem  
Verfahren wird zerkleinerte Rohkohle mit einem Lösungsmittel  
aufgeschlämmt, das eine Kreislaufflüssigkeitsfraktion ent-  
hält, die hydroaromatische Verbindungen enthält, und wird  
zusammen mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöh-  
tem Druck durch eine Vorwärmzone geleitet, um kohlenstoff-  
haltigen Brennstoff von den Kohlenmineralen zu lösen und um  
die Rückpolymerisation von gelösten Kohlenstoffen durch  
Wasserstoffübertragung von hydroaromatischen Lösungsverbin-  
dungen zum gelösten, kohlenstoffhaltigen Material zu ver-  
hindern. Der sich daraus ergebende Schlamm wird dann durch  
eine zweite, exothermische Auflösungszone geleitet, in der  
Hydrierungs- und Hydrokrackreaktionen stattfinden. Hydro-  
aromatische Verbindungen werden in der Auflösungszone gebil-  
det, und eine Fraktion, die diese Verbindungen enthält,  
wird aus dem Abflussschlamm der Auflösungszone für den Kreis-  
lauf wiedergewonnen. Der Rückstand des Auflösungsabfluß-  
schlammes enthält Kohlemineralteilchen und ungelöste Kohle,  
die in normalerweise flüssiger und normalerweise fester,

gelöster Kohle schweben, d. h. gelöste Kohle, die bei Zimmertemperatur fest ist. Die schwebenden Teilchen sind sehr klein, einige haben Submicrongröße, wobei viele oder fast alle einen Durchmesser haben, der kleiner als 10 oder 20 Mikron ist. Auf Grund ihrer geringen Größe ist es sehr schwer, diese Teilchen zu filtern oder anders von der gelösten Kohle zu entfernen.

Es wurde in den USA-Patenten 4 102 774 und 4 124 485 die Aufbereitung des Abflussschlammes aus einem Kohleverflüssigungsverfahren, wie z. B. das SRC-Verfahren, mit einem Alkohol offenbart, um die schwebenden oder verteilten Festkörper, die Minerale enthalten, zu agglomerieren oder anders zu beeinflussen, damit die Filtrationsgeschwindigkeit des Schlammes erhöht wird.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Filtrationsgeschwindigkeit beim Filtrieren von flüssigem Kohleschlamm zu erhöhen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde festgestellt, daß bestimmte Polymere, einschließlich Alkylmethakrylat oder Polyalkylmethakrylatkopolymere, wie z. B. Äthylen-Propylenmethakrylatkopolymer, Äthylenvinylazetatpolymer und Polyisobutylen, in der Lage sind, die Filtrationsgeschwindigkeit von flüssigen Kohleschlamm zu erhöhen. Äthylenvinylazetatpolymer ist kennzeichnend für die vorliegende Anmeldung, während Isobutylen bzw. Alkylmethakrylatkopolymer kennzeichnend für die gleichzeitig eingereichten Anmeldungen ist. Diese polymeren Stoffe bewir-

ken die Erhöhung der Filtrationsgeschwindigkeit, wenn sie direkt zum flüssigen Kohleschlamm hinzugegeben werden und darin gleichmäßig in einer Konzentration verteilt werden, die die folgende Filtrationsgeschwindigkeit erhöht. Es ist vorteilhaft, das Polymer zuerst in einem leichten Öl zu lösen, um seine Viskosität zu verringern. Des weiteren wurde überraschenderweise festgestellt, daß diese Polymere genauso wirksam oder sogar noch wirksamer sind, wenn sie in einem Kohle- oder Petroleumöl verteilt oder gelöst werden, in dem sie löslich sind, um ihre Viskosität zu verringern, und sie werden vor der Filtration eines

220939

4  
- B -

30.5.1980

57 238/18

flüssigen Kohleschlammes durch eine Anschwemmfilterkuchenhilfe geleitet. Das Erreichen einer Verbesserung in der Filtrationsgeschwindigkeit mittels Anschwemmbehandlung ist besonders bemerkenswert, weil wir festgestellt haben, daß das Polymer nicht irreversibel auf der Filterhilfe als ein Ergebnis der Vorbehandlung adsorbiert wird. Der Vorteil der Erfindung kann mit einer im wesentlichen vollständigen Rückgewinnung des Polymers oder einer Rückgewinnung des größten Teils oder mindestens 70, 80 oder 90 Gew.-% erzielt werden. Der ökonomische Vorteil des Polymers überwiegt nur im Fall der Anschwemmbehandlungsart dieser Erfindung, weil die Zugabe des Polymers in den Kohleschlamm selbst zu einem Verlust des Polymers im flüssigen Kohlefiltrat führt. Das wird jedoch sogar dem Verlust des Polymers durch Adhäsion vorgezogen, wo es nicht einmal einen Beitrag zum Verbrennungswärmewert des Kohlefilters leisten könnte.

Die Tatsache, daß diese Polymere eine wesentliche Verbesserung der Filtrationsgeschwindigkeit nur durch ihren Einsatz bewirken, um einen Filteranschwemmkuchen zu waschen, ohne daß eine beträchtliche Polymermenge auf dem Filterkuchen bleibt, zeigt an, daß diese Polymere die Oberfläche der Teilchen des Anschwemmmaterials mehr physikalisch als chemisch beeinflussen. Obwohl das Polymer selbst relativ viskos ist, wird es in einem leichten Öl gelöst, damit eine gießbare Lösung bereitgestellt wird, die in der Lage ist, über die festen Teilchen der Filterhilfe zu fließen. Das Öl, das in der Filterhilfe bleibt, löst sich dann während der Filtration in der Kohleflüssigkeit. Zwischen der Polymerwäsche und der Filtrationsstufe ist keine Abbindzeit erforderlich, es ist aber nicht nachteilig, wenn Zeit dazwischen vergeht. Die Polymerwäsche hat keine sichtbare

Wirkung auf den Anschwemm Kuchen und beeinflusst wahrscheinlich während der nachfolgenden Filtration die Grenzfläche zwischen den abgelagerten Kohlefestkörpern und den Teilchen der Filterhilfe. Es kann vorkommen, daß die Polymer- vorbehandlung die Adhäsion zwischen den Kohlefestkörpern und den Anschwemmfestkörpern verhindert oder reduziert. Solch eine Wirkung unterscheidet sich sehr von der offensichtlichen Agglomerationsfunktion der Schwebefestkörper der in den obengenannten Patenten verwendeten Alkohole. Weil die Wirkung offensichtlich mehr physikalischer als chemischer Natur ist, kann jeder feste, handelsübliche Filterhilfsstoff bei der Anwendung dieser Erfindung verwendet werden. Beispiele für typische Filterhilfsmaterialien schließen Diatomeenerde, Zellulose, Asbest und Schlackenwolle ein. Wir haben des weiteren festgestellt, daß eine synergistische Wirkung auf die Filtrationsgeschwindigkeit erreicht wird, indem mit dem Polymer dieser Erfindung ein Alkohol der obengenannten USA-Patente 4.102.774 und 4.124.485 verwendet wird, die hierin durch Bezugnahme eingeschlossen sind. Damit die synergistische Wirkung erzielt wird, kann das Polymer zusammen mit dem Alkohol oder einem Polymer direkt in den flüssigen Kohleschlamm gegeben werden, oder es kann ein Polymer in Lösung verwendet werden, um den Anschwemm Kuchen zu waschen, so daß nur der Alkohol direkt zum flüssigen Kohleschlamm hinzugegeben wird. Die Entdeckung der synergistischen Wirkung weist sehr darauf hin, daß das Polymer und der Alkohol ungleiche Funktionen im Filtrationssystem haben.

Das Polymer dieser Erfindung kann zum flüssigen Kohleschlamm in jeder beliebigen Menge gegeben werden, vorausgesetzt, sie bewirkt eine Verbesserung der Filtrationsgeschwindigkeit des Schlammes. Im allgemeinen liegt die

30.5.1980

220939 - 6 -

57 238/18

wirksame Polymermenge im flüssigen Kohleschlamm zwischen 0,01 oder 2 Gew.-%. Genauer gesagt, beträgt die Menge zwischen 0,1 oder 0,25 und 1 oder 1,5 Gew.-%.

Das Polymer dieser Erfindung oder eine Öllösung desselben kann zu einem flüssigen Kohleschlamm hinzugegeben werden, selbst wenn eine Öllösung des Polymers ebenso zum Waschen eines Anschwemmku-chens der Filterhilfe verwendet wird.

Das Polymer kann direkt zum flüssigen Kohleschlamm hinzugegeben werden oder als eine Lösung in Kohle, die im wesentlichen keine Festkörper hat, oder in Petroleumöl gegeben werden. Wenn das Polymer verwendet wird, um den Filterkuchen vorzubehandeln, muß seine Viskosität verringert werden und wird deshalb in Lösung mit einem Kohlenwasserstofföl durch den Anschwemmku-chen geleitet. Polymerlösungen in einem Kohle- oder Petroleumkohlenwasserstofföl enthalten im allgemeinen etwa 0,1 und 7 Gew.-% des Polymers und spezieller zwischen etwa 0,5 und 2,5 Gew.-% des Polymers.

Primärer, sekundärer oder tertiärer aliphatischer Alkohol, der 2 bis 10 Kohlenstoffatome hat, kann verwendet werden, damit die obenerwähnte synergistische Wirkung erzielt wird. Obwohl längere aliphatische Ketten wirksam sein können, sind sie teurer und erhöhen unnötigerweise die Betriebskosten. Zu den besonders wirksamen Alkoholen gehören Isopropyl und normales, sekundäres und tertiäres Butanol. Es können ein oder mehrere Alkohole verwendet werden. Der Alkohol kann in der Kohleflüssigkeit in einer Menge zwischen 0,05 und 15 Gew.-% vorhanden sein. Die Alkoholkonzentration liegt zwischen 0,1 und 15 Gew.-%, oder es sind zwischen 0,5 oder 1,0 und 6 Gew.-% wirksam. Der verwendete Alkohol erfüllt keine signifikante Wasserstoffdonor- oder Kohlesolvatationsfunktion. Während zum Beispiel Butanol für Filtrationszwecke bevorzugt als Alkohol eingesetzt wird, ist

220939

- 7 -  
- 6 -

30.5.1980

57 238/18

es kein wirksamer Alkohol für Kohlesolvatationszwecke. Im vorliegenden Verfahren wird der Alkohol nach Beendigung der Kohlelösungsstufe, d. h., nachdem mindestens etwa 85 oder 90 Gew.-% der Kohle gelöst wurden, zum Kohleerflüssigungsverfahren hinzugegeben. Die Zugabe von Alkohol zum Verfahren ist vor Abschluß der Kohlelösungs- und Hydrierungsstufe nicht erforderlich. Des weiteren bewirkt der Alkohol in diesem Verfahren keine signifikante Erhöhung im Wasserstoff-Kohlenstoffverhältnis der Kohleflüssigkeit. Im vorliegenden Verfahren wird dadurch weder der größte Teil des Alkohols verbraucht noch kommt es zu einer signifikanten Umwandlung in ein anderes Material, wie zum Beispiel ein Keton durch Wasserstoffübertragung. Damit verhindert wird, daß der Alkohol als ein Wasserstoffdonor wirkt, enthält die flüssige Kohle, zu der der Alkohol hinzugegeben wird, eine signifikante Menge der vorher hinzugegebenen verschiedenen Wasserstoffdonorstoffe, wie zum Beispiel mindestens 2, 3 oder 5 Gew.-% der hydroaromatischen Stoffe, wie Tetralin und homologe Verbindungen davon. Der hydroaromatische Stoff konserviert den Alkohol, so daß der größte Teil davon ohne Hydrobehandlung in den Kreislauf zurückgeführt werden kann. Da der Alkohol speziell den Zweck hat, die Festkörper zu entfernen, ist es nicht erforderlich, vorher die Festkörper aus der Kohle zu entfernen, und der Alkohol kann zu einem flüssigen Kohleschlamm hinzugegeben werden, der im allgemeinen wenigstens 3 oder 4 Gew.-% der Minerale enthält. Der Alkohol erfordert keine Base zur Erfüllung seiner Funktion, die seine Wirkung bei der Erfüllung einer Wasserstoffdonorfunktion erhöhen würde. Der Alkohol wirkt in der vorliegenden Erfindung auch in der Flüssigkeitsphase und kann deshalb auch für die Trennung von Festkörpern und Flüssigkeiten bei einer

Temperatur verwendet werden, die unter seiner kritischen Temperatur liegt.

Die Temperatur der Kohleflüssigkeit sollte vor der Alkoholzugabe erhöht sein, sie sollte im allgemeinen zwischen etwa 100 und 700 °F (38 und 371 °C) liegen, vorzugsweise zwischen etwa 150 und 600 °F (66 und 316 °C) und im günstigsten Fall zwischen etwa 400 und 500 °F (204 und 288 °C). Nach dem Zusatz des Alkohols und vor der Entfernung der Festkörper kann die Kohlelösung bei der Mischungstemperatur im allgemeinen 30 Sekunden bis 3 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde oder 2 bzw. 5 Minuten bis 30 Minuten stehen gelassen werden. Ein zusätzlicher nützlicher Effekt kann erzielt werden, wenn der Alkohol mit einem leichten Öl gemischt zugegeben wird. Das leichte Öl kann eine leichte, flüssige Kohlefraktion sein, die im wesentlichen keine Festkörper enthält, von der die Festkörper durch Filtrieren oder andere Möglichkeiten entfernt wurden, wie zum Beispiel eine Verarbeitungsleichtölfraction, deren Siedebereich die Siedetemperatur des Alkohols einschließt. Die Mischung kann als eine Einzelfraktion aus dem Verfahren wiedergewonnen werden, oder das leichte Öl und der Alkohol können getrennt aus dem Verfahren entfernt werden und dann in jedem beliebigen Verhältnis gemischt werden. Eine Alkohol-Öl-Mischung wirkt nützlicher auf die Filtration von Festkörpern aus einer Kohleflüssigkeit als ein Alkohol selbst. Während sich der mit dem Zusatz des Alkohols verbundene Nutzen mit dem Ansteigen der zugegebenen Alkoholmenge über einen kritischen Wert verringert, können größere Alkoholmengen nützlich eingesetzt werden, indem eine Mischung aus Alkohol und leichtem Öl verwendet wird. Da der Alkohol dem Kreislauf wieder zugeetzt wird, ergeben sich sehr niedrige, zusätzliche mit dem Einsatz einer größeren Alkoholmenge verbundene Betriebs-

220939

- 8 -

30.5.1980

57 238/18

kosten. Das in Kohleflüssigkeiten vorkommende Phenol hat eine nachteilige Wirkung auf die Trennung der Festkörper, die offensichtlich als ein Dispersionsmedium wirkt. Die Leichtölfraction sollte unter dem Siedepunkt von Phenol, der 358 °F (181 °C) beträgt, liegen, damit der Phenolkreislauf verhindert wird. Es kann zum Beispiel eine Kohleflüssigkeitsfraction verwendet werden, deren Siedepunkt nicht höher als etwa 355 °F (169 °C) liegt. Der Siedebereich der Kohleflüssigkeitsfraction braucht sich nicht mit dem Siedebereich des Kreislaufverfahrenlösungsmittels zu überschneiden. Diese obere Temperaturbegrenzung gilt nicht, wenn das leichte Öl keine Kohleflüssigkeit ist und deshalb keine Phenole enthält. Wenn zum Beispiel das leichte Öl eine Erdölfraction ist, kann ein leichtes, mittleres oder schweres Naphtha eingesetzt werden, dessen Siedepunkt nicht höher als 500 °F (260 °C) liegt. Die in der leichten Ölfraction vorkommende Alkoholmenge kann im allgemeinen zwischen 1 und 75 Gew.-% oder vorzugsweise zwischen etwa 10 und 25 Gew.-% liegen. Die Mischung aus Leichtöl und Alkohol, die keine Festkörper enthält und die zu der Kohleflüssigkeit mit Festkörpern gegeben wurde, kann im allgemeinen zwischen 1 und etwa 50 Gew.-% liegen, vorzugsweise zwischen etwa 1 und 15 Gew.-% und im günstigsten Fall zwischen etwa 2 und 5 Gew.-%. In einem Verfahren kann Alkohol zu einem heißen, ungefilterten, gelösten Kohleschlamm gegeben werden, die Mischung wird gerührt und kann ablagern. Sie wird dann durch einen Filter geleitet, der eine Diatomeenerdanschwemmschicht hat, die vorher mit einer Polymerlösung in leichtem Öl gewaschen wurde. Das Filtrat, das Alkohol enthält und im wesentlichen kein Polymer besitzt, wird dann fraktioniert, um eine niedrigsiedende Fraction zu gewinnen, die mindestens einen Alkoholanteil besitzt. Diese Fraction

220939 - 10 -

30.5.1980

57 238/18

wird dann in den Kreislauf zurückgeführt und mit Filteraufgabegut zusammen mit jedem Zusatzalkohol, der erforderlich sein kann, vermischt. Diese Arbeitsweise bewirkt die synergistische Wirkung des Polymers und Alkohols auf die Filtrationsgeschwindigkeit, wobei ein maximal ökonomischer Polymer- und Alkoholverbrauch ermöglicht wird.

Bei der Durchführung der Filtrationstests zur Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung wurden die erhaltenen Daten nach dem folgenden bekannten mathematischen Filtrationsmodell interpretiert:

$$(T/W) = kW + C,$$

wobei gilt:

T = Filtrationszeit, Minuten

W = Gewicht des in der Zeit T angesammelten Filtrats, Gramm

k = Filterkuchenwiderstandsparameter, Minuten/  
Gramm<sup>2</sup>

C = Anschwemmwiderstandsparameter, Minuten/  
Gramm

und  $(T/W) = (\text{Geschwindigkeit})^{-1}$ .

In den unten dargestellten Filtrationstests wird die gewonnene Filtratmenge W automatisch als eine Funktion der Zeit T registriert. W und T stellen die grundlegenden Kenngrößen dar, die in den Tests erhalten wurden. Die folgenden Variablen wurden auf gewünschten Niveaus, wo es erforderlich ist, Vergleichsmessungen zu erhalten, konstant gehalten: Temperatur, Druckabfall durch den Filter hindurch, Anschwemmart und Anwendungsverfahren, Anschwemmdicke und

der Querschnitt des Filters. Die erhaltenen Kenngrößen  $W$  als Funktion von  $T$  wurden nach dem oben gezeigten mathematischen Modell - wie in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt wird - beeinflusst. Abbildung 1 und Abbildung 2 bestehen jeweils aus vier Kurven, wobei jede Kurve eine getrennte Reihe von Filtrationsversuchen darstellt. Die senkrechte Achse jeder Abbildung zeigt den Wert für  $T/W$ , der der Kehrwert der Filtrationsgeschwindigkeit ist.  $k$  ist der Anstieg jeder Kurve und  $C$  der Abschnitt jeder Kurve mit der vertikalen Achse.

Bei der Analyse jeder Kurve ist der Parameter  $C$  in erster Linie eine Kenngröße der Anschwemmschicht, weil sie der reziproke Wert der Filtergeschwindigkeit zu Beginn des Versuches ist, bevor irgendeine signifikante Filterkuchemenge auf der oberen Schicht der Anschwemmung abgelagert wird. Andererseits ist der Anstieg  $k$  ein Parameter des Filterkuchens, der während der Filtration auf der Anschwemmschicht abgelagert wurde und ist deshalb kennzeichnend für die Filtration selbst ohne die Anschwemmung. Ein relativ geringer Anstieg (niedriger  $k$ -Wert) stellt einen günstigen, geringen Kuchenwiderstand zur Filtration dar. Anders ausgedrückt, stellt jede  $k$ -Verringerung eine Erhöhung der vorherrschenden Filtrationsgeschwindigkeit dar. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen, daß die Linien, die den Basentest und den Versuch veranschaulichen, in dem nur mit Anschwemmbehandlung gearbeitet wird, den größten Anstieg (größter  $k$ -Wert) haben, während die Linien, die Versuche veranschaulichen, in denen ein Alkoholzusatz verwendet wird, den kleinsten Anstieg (niedrigster  $k$ -Wert) haben. Anders betrachtet, zeigt ein geringer Kurvenanstieg, daß sich die Filtergeschwindigkeit während des Versuches nicht wesentlich verringert hat, obwohl jede Kurve am Ende

des Versuches eine niedrigere Filtrationsgeschwindigkeit (d. h. höhere (Geschwindigkeit)<sup>-1</sup>) anzeigt als am Beginn des Versuches. Abbildungen 1 und 2 zeigen, daß der verringerte Anschwemmwiderstandsparameter C bei den Versuchen, wo nur mit Polymerbehandlung gearbeitet wurde, eine größere Filtratmenge nach einer Minute im Vergleich zum entsprechenden Basenversuch zur Folge hatte, obwohl die Linien, die die Versuche veranschaulichen, die nur mit der Anschwemmbehandlung arbeiten, etwa den gleichen Anstieg haben wie die Linien, die den entsprechenden Basenversuch veranschaulicht. Es ist deshalb augenscheinlich, daß der durch die Anschwemmbehandlung und ebenso durch den Alkoholzusatz ausgelöste synergistische Effekt auf die differenzierten, verbundenen Wirkungen der Verringerung des Filterkuchenwiderstandsparameters k und ebenso des Anschwemmwiderstandsparameters C zurückzuführen ist.

Es ist bemerkenswert, daß jeder Filterversuch ohne Lösungsmittelwäsche des Filterkuchens durchgeführt wurde. Da eine Lösungsmittelwäsche den Zweck verfolgt, die Art des Filterkuchens zu ändern, würde sie auch den k-Wert verändern. Viele Industriefilter sind kontinuierliche Drehfilter, in denen sich Filtrationszyklen, die nicht länger als eine Minute dauern, fortlaufend mit Waschzyklen abwechseln, in denen ein Waschlösungsmittel durch den Filterkuchen gesprüht wird, um die absorbierte Kohleflüssigkeit abzuspülen. Folglich stellen alle tabellarisierten Filtergeschwindigkeiten der Versuche, die in den folgenden Beispielen dargestellt werden, den Filtervorgang während der ersten Minute der Filtration dar, wenn es nicht anders angegeben wird.

Bei der Durchführung der Filtrationsversuche der folgenden Beispiele wurde ein im Filterelement angebrachter 90-Maschen-

filter bis zu einer Tiefe von 1,27 cm (0,5 inch) mit Diatomeenerde angeschwemmt. Das Filterelement hatte eine Größe von 1,9 cm Innendurchmesser mal 3,5 cm Höhe und eine Oberfläche von 2,84 cm<sup>2</sup>. Der Filter wurde mit einem stabilen Gitter gestützt, um Verformung zu verhindern. Es wurde angeschwemmt, indem eine 5 Gew.-%-Aufschwämmung des Anschwemmmaterials in leichtem Weichmacheröl auf den Filter gepreßt wurde, wobei ein Stickstoffdruck von 40 psi (2,8 kg/cm<sup>2</sup>) zur Anwendung kam. Der Anschwemmvorgang lief bei einer Temperatur ab, die der des folgenden Filtervorganges glich. Die sich ergebende poröse Anschwemmmaterialschicht hatte ein Gewicht von etwa 1,2 Gramm. Nachdem sich das Anschwemmmaterial abgelagert hatte, wurde Stickstoff bei einem Druck von etwa 5 psi (0,35 kg/cm<sup>2</sup>) etwa 1 bis 2 Sekunden durch den Filter geblasen, um Leichtölspuren zu entfernen. Das Leichtöl floß zu einem auf einer automatischen Waage angebrachten Behälter. Das Leichtöl wurde gewogen, um die Ablagerung der erforderlichen Menge von Anschwemmmaterial zu gewährleisten. Nach diesem Arbeitsgang wurde das Leichtöl entfernt. Die Waage wurde mit einem Aufzeichnungsgerät verbunden, das später verwendet wird, um eine ununterbrochene (in 5-Sekundenabständen) gedruckte Aufzeichnung des angesammelten Filtrats als eine Funktion der Zeit zur Verfügung zu stellen.

Eine 750-g-Probe ungefiltertes Öl (UFO) ohne irgendeinen Zusatz wurde dann einem separaten Autoklavgefäß zugeführt, das die Funktion eines Vorratsbehälters hat. Das Öl UFO wurde bei einer Temperatur von 100 bis 130 °F (38 bis 54 °C) aufbewahrt und fortlaufend gerührt. Das Rühren erfolgte unter Verwendung von zwei 5-cm-Turbinen. Die Wellendrehzahl betrug 2 000 U/min. Durch das Anwenden eines ausgewählten Stickstoffdrucks von 40 bis 80 psi (2,8 bis 5,6 kg/cm<sup>2</sup>) auf den

220939

- 14 -  
- 13 -

30.5.1980

57 238/18

Autoklaven setzte die Filtration ein. Das vom Autoklaven fließende UFO gelangte durch eine Vorwärmerspule, deren Verweilzeit durch die Bedienung von Ventilen gesteuert wurde und die mit Eingangs- und Ausgangsthermoelementen versehen war, so daß das den Filter erreichende UFO-Öl bei einer gleichbleibenden Temperatur gehalten wurde. Das den Vorwärmer verlassende UFO wurde dem Filter zugeführt, wo ein fester Kuchen gebildet und ein Filtrat erhalten wurde. Das Filterelement und der Filtererhitzer waren ebenfalls mit Thermoelementen versehen. Wie oben angegeben wurde, wurde das Filtrat auf einer Waage wiedergewonnen, und sein Gewicht wurde automatisch alle 5 Sekunden aufgezeichnet. Das Filtrat wurde in einem sauberen Behälter angesammelt. Vergleichsversuche zur Bestimmung der Wirkung von Zusätzen wurden durchgeführt, wobei die gleiche UFO-Zufuhrserie verwendet wurde, für die Filtrationsdaten gesammelt wurden. Zuerst wurden die Systemrohrleitung und der Filter mit Stickstoff bei einem Druck von etwa 100 psi ( $7 \text{ kg/cm}^2$ ) vom UFO gesäubert. Die additive Substanz wurde in den Autoklavbehälter, der UFO enthält, gepumpt. Ein separates Filterelement wurde angebracht und genauso angeschwemmt, wie oben beschrieben wurde, die Versuche mit einem Zusatz im UFO wurden genauso durchgeführt wie die UFO-Versuche ohne Zusatz. Nach jeder Filtration wurde der Rückstand auf dem Anschwemmmaterial in dem Filter mit Stickstoff gereinigt und mit einer geeigneten Flüssigkeit gewaschen, um das UFO und die additive Zusammensetzung zu eliminieren. Es folgt eine Analyse eines typischen ungefilterten, flüssigen SRC-Kohleschlammes, der in den Versuchen verwendet wurde. Obwohl das Leichtöl im Verfahren mit stufenweiser Druckabsenkung vom flüssigen Kohleschlamm getrennt wurde und für die Herstellung von Polymer- und Alkoholmischungen, wenn

220939 - <sup>15</sup>~~14~~ -

30.5.1980

57 238/18

erforderlich, verfügbar wäre, kam es beim zugeführten Filteröl nicht zur Beseitigung von irgendeinem seiner Festkörperinhalte vor der Filtration.

Dichte bei 60 °F (15,6 °C); 1,15

Kinematische Viskosität bei 210 °F (98,9 °C); 24,1  
Zentistokes

Dichte bei 60 °F (15,6 °C); 1,092

Asche, 4,49 Gew.-%

Unlösliches Pyridin, 6,34 Gew.-%

Destillation, ASTM D1160

%	Temp. °F (°C) bei 1 Atm.
5	518 (270)
10	545 (285)
20	566 (297)
30	602 (317)
40	645 (341)
50	695 (368)
60	768 (409)
70	909 (487)

71 Alle destillierbaren

Stoffe werden bei 925 °F (496 °C) aufbereitet.

Für die im folgenden dargestellten Versuche, bei denen ein Leichtöl zur Herstellung einer Mischung aus einem Alkohol oder Polymer verwendet wird, gelten die folgenden typischen Spezifikationen/

Dichte bei 60 °F (15,6 °C); 0,830

Dichte bei 60 °F (15,6 °C); 0,829

Kinematische Viskosität bei 100 °F (37,8 °C);  
0,861

## Zentistokes

Destillation, ASTM D-86 bei 763 mm Hg

%	Temperatur °F (°C)
5	162 (72)
Ø5	442 (228)
EP	492 (256)

## BEISPIEL 1

Die Versuche wurden zur Veranschaulichung der Wirkung auf die Filtrationsgeschwindigkeit durchgeführt, die erzielt wurde, indem bestimmte Polymere zu einem flüssigen Kohleschlamm gegeben wurden und dann der Schlamm bei einer Temperatur von 127 °C mit einem Druckabfall von 5,6 kg/cm<sup>2</sup> in einem Filter gefiltert wurde; der Filter besitzt einen Anschwemmkuhen von der Diatomeenerdefilterhilfe, ähnlich dem Filter im obenbeschriebenen Versuchssystem. Zu den untersuchten Polymeren gehörten Äthylen-propylenmethakrylatkopolymer, Äthylenvinylazetatkopolymer und ein Polyisobutylen mit niedriger Viskosität und ein Polyisobutylen mit hoher Viskosität. Jedes untersuchte Polymer wurde in einem Leichtöl gelöst, um eine Leichtöllösung herzustellen, die mit dem flüssigen Kohleschlamm mischbar war und im flüssigen Kohleschlamm gleichmäßig verteilt wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in Tabelle 1 dargestellt:

30.5.1980  
57 238/18

220939 - 17 -

- 16 -  
TABELLE 1

Wirkung von Polymerzusätzen auf die Filtration von Kohleschlamm

<u>Schlammzusatz und Konzentration<sup>2</sup></u>	PPM	$k$ (min/g <sup>2</sup> )	$C$ (min/g)	Geschwindigkeit <sup>1</sup> (g/min)
Ausgangsversuch (ohne Polymere)	0	.0271	.23	3,2
Äthylenpropylenmethakrylatkopolymer	2,400	.232	.16	3,8
Äthylenpropylenmethakrylatkopolymer	10,000	.139	.08	6,2
Äthylenvinylazetatkopolymer	2,500	.0220	.10	4,8
Äthylenvinylazetatkopolymer	10,000	.0142	.13	5,0
Polyisobutyl <sup>3</sup> en	2,500	.0155	.12	5,8
Polyisobutyl <sup>3</sup> en	10,000	.0172	.23	3,5
Polyisobutyl <sup>4</sup> en	2,500	.0203	.26	3,1
Polyisobutyl <sup>4</sup> en	10,000	.0181	.12	5,4

(1) Für die erste Filtrationsminute

(2) Der Ausgangsversuch wurde unter Verwendung von flüssigem Kohleschlamm durchgeführt, der 5 % Leichtöl enthält. Jedes Polymer wurde als eine Lösung in der gleichen Leichtölmenge zugesetzt.

(3) Viskosität von 2474 Zentistokes bei 100 °C.  
Viskosität von 680 Zentistokes bei 100 °C.

Jeder der in den Versuchen der Tabelle 1 veranschaulichte Polymerzusatz bewirkte eine Verbesserung in der Filtrationsgeschwindigkeit der Kohleflüssigkeit verglichen mit dem Ausgangsversuch. Bei dem Äthylenpropylenmethakrylatkopolymer, dem Äthylenvinylazetatpolymer und Polyisobutylen mit einer Viskosität von 680 Zentistokes bei 100 °C verbesserte sich die Filtrationsgeschwindigkeit durch eine Erhöhung der vorhandenen Polymermenge. Bei Isobutylen mit einer Viskosität von 2474 Zentistokes bei 100 °C verursachte jedoch die geringere Polymermenge die größere Verbesserung der Filtrationsgeschwindigkeit. Auf der Grundlage dieser Angaben hat ein bevorzugtes Isobutylenpolymer eine relative Molekülmasse, so daß das Polymer bei 210 °F (99 °C) eine Viskosität zwischen etwa 604 und 690 Zentistokes aufweist.

#### BEISPIEL 2

Die Versuche wurden durchgeführt, um zu bestimmen, ob die Polymere, die die Filtrationsgeschwindigkeit verbesserten, entweder durch den während der Filtration eines polymerfreien, flüssigen Kohleschlammes abgelagerten Filterkuchen zurückgehalten wurde oder durch einen Anschwemmkuhen von handelsüblichen Diatomeenerdeanschwemmmaterial, wenn mit festkörperfreier Polymerleichtöllösung aufgeschwämmt wird, bevor es zu irgendeiner Berührung eines flüssigen Kohleschlammes damit kommt. In diesen Versuchen wurde eine Einzelprobe, die ein in einem Leichtöl gelöstes Polymer enthält, durch einen polymerfreien Kohlemineralienkuchen und auch durch einen polymerfreien Diatomeenerdekuchen geleitet. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in Tabelle 2 gezeigt:

TABELLE 2

Polymerkonzentration im Leichtöl, Gew.-%

	Beginn	Nach Berührung mit Kuchen aus Kohlemineralien	Nach Berührung mit Anschwemm- kuchen
Polyisobutylen im Leichtöl	0,70	0,70	0,64
Äthylenpropylen- methakrylatkopo- lymer im Leichtöl	0,70	0,68	0,70

Tabelle 2 zeigt, daß innerhalb erwarteter Versuchsfehlergrenzen keine signifikante Menge Polyisobutylen oder Äthylenpropylenmethakrylatkopolymer durch einen polymerfreien Kohlemineralienfilterkuchen oder einen polymerfreien Diatomeenerdeanschwemmuchen zurückgehalten wurde, wenn sie mit einer Öllösung des Polymers angeschwemmt werden. Deshalb wird der in Beispiel 3, unten, gezeigte Vorteil erreicht, indem ein Diatomeenerdefilteranschwemmuchen mit einer Polymerlösung gewaschen wird, indem der Kuchen mit Polymer angefeuchtet wird, ohne daß ein signifikanter Polymerrückstand auf dem Kuchen bleibt. Solches Anfeuchten erzeugt offensichtlich eine Wirkung auf die Grenzfläche zwischen den Anschwemmfestkörpern und den Kohlefestkörpern, wenn diese beiden Stoffe während der folgenden Filtrationsstufe miteinander in Berührung geraten. Eine Theorie besteht darin, daß die Polymervorbehandlung der Anschwemmung verhindert, daß die Kohlefestkörper an den Anschwemmkörpern haften. Solch eine Wirkung steht deutlich im Widerspruch zur Teilchenagglomeration, die der wahrscheinliche Mechanismus ist, wenn ein Zusatz - wie zum Beispiel Alkohol - die Filtrationsgeschwindigkeit verbessert.

220939

20

- 19 -

30.5.1980

57 238/18

Die Versuche der Tabelle 2 zeigen, daß der Vorteil der Erfindung durch eine im wesentlichen vollständige Polymeraufbereitung erzielt werden kann. Dieser Vorteil überwiegt nur im Fall der Anschwemmethode dieser Erfindung, weil der Zusatz von Polymer zum Kohleschlamm einen Polymerverlust in dem flüssigen Kohlefiltrat zur Folge hat.

### BEISPIEL 3

Die Versuche wurden durchgeführt, um die Wirkung auf die Filtrationsgeschwindigkeit zu veranschaulichen, die durch das Waschen eines Diatomeenerdefilterhilfeanschwemmekuchens mit einer Leichtöllösung aus Äthylenvinylazetat oder einer Leichtöllösung aus Polyisobutylen erzielt wurde. Die Viskosität des verwendeten Polyisobutylens lag niedriger als die des Polyisobutylens, das in den Versuchen der Tabelle 1 eingesetzt wurde. Die Filtrationsversuche, bei denen eine Leichtöllösung aus Äthylenvinylazetatkopolymer verwendet wurde, wurden bei einer Temperatur von 232 °C mit einem Filterdruckabfall von 5,6 kg/cm<sup>2</sup> durchgeführt. Die Filtrationsversuche, bei denen eine Leichtöllösung aus Polyisobutylen mit niedriger Viskosität eingesetzt wurde, wurden bei einer Temperatur von 188 °C mit einem Druckabfall von 5,6 kg/cm<sup>2</sup> durchgeführt. Das Anschwemmmaterial in dem Grundversuch oder nach dem Anschwemmen mit 25 g der angegebenen Polymerleichtöllösung wurden dann für die Filtration eines flüssigen Kohleschlammes verwendet. In einigen Versuchen enthielt der flüssige Kohleschlamm keinen Zusatz, und in anderen Versuchen enthielt er einen Zusatz mit einer Mischung aus Isopropanol in Leichtöl in der angegebenen Menge auf der Basis von flüssigem Kohleschlamm. Das bei der Herstellung der Isopropanolmischung verwendete Leichtöl war ein Petrole-

220939 - <sup>21</sup>~~20~~ -

30.5.1980

57 238/18

umleichtöl. Das bei der Herstellung der Polymerlösungen  
eingesetzte Leichtöl war entweder ein Petroleumleichtöl  
oder eine leichte Kohleflüssigkeitsfraktion. Die Ergebnisse  
dieser Versuche werden in Tabelle 3 gezeigt:

30.5.1980  
57 238/18

- 24 -

TABELLE 3

Wirkung der Polymeranschwemmbehandlung auf die Filtrationsgeschwindigkeit

Flüssiger Kohleschlamm und Zusatz, wenn vorhanden	Anschwemmkuchenwäsche	k (min/g <sup>2</sup> )	C (min/g)	Filtrationsgeschwindigkeit nach der 1. Minute	Verbesserung gegenüber dem Ausgangsversuch %
Nur flüssiger Kohleschlamm	keine	.0247	.42	2,1	-
nur flüssiger Kohleschlamm	2 % Äthylvinyl-azetatkopolymer in leichtem Kohleöl	.0293	.08	4,6	119
flüssiger Kohleschlamm mit 5 % Leichtöl und 2 % Isopropanol	2 % Äthylvinyl-azetatkopolymer in leichtem Kohleöl	.0162	.05	7,5	257
nur flüssiger Kohleschlamm	keine	.0558	.30	2,2	-
nur flüssiger Kohleschlamm	7 % Polyisobutylen mit niedriger Viskosität in Leichtöl	.0438	.05	4,3	95
flüssiger Kohleschlamm mit 5 % Leichtöl und 2 % Isopropanol	keine	.0359	.23	3,0	36
flüssiger Kohleschlamm mit 5 % Leichtöl und 2 % Isopropanol	7 % Polyisobutylen mit niedriger Viskosität in Leichtöl	.0252	.05	6,3	186

220939 - 22 -

Ein Vergleich der Angaben aus Tabelle 3 mit den Angaben aus Tabelle 1 zeigt, daß die durch das Polymeranschwemmwaschverfahren erzielte Verbesserung in der Filtrationsgeschwindigkeit sogar noch größer ist als die durch den Polymerzusatz zum Kohleschlamm erzielte Verbesserung in der Filtrationsgeschwindigkeit.

Das ist besonders bemerkenswert, weil das Anschwemmverfahren, das oben erläutert wurde, die Rückgewinnung des gesamten oder im wesentlichen ganzen Polymers, das für die Vorbehandlung verwendet wurde, ermöglichte, während das dem Kohleschlamm zugesetzte Polymer nicht zurückgewinnbar ist, aber schließlich als Brennstoff zusammen mit der Kohleflüssigkeit verbraucht wird.

Die Angaben der Tabelle 3 zeigen, daß die Anschwemmvorwäsche mit einer Leichtölpolyisobutylenlösung die Filtrationsgeschwindigkeit um 95 % erhöhte. Die Angaben der Tabelle 3 zeigen außerdem, daß ohne die Anschwemmvorwäsche mit einem Polymer oder ohne Zusatz von Polymer zum flüssigen Kohleschlamm der Zusatz der Isopropanollösung zur Kohleflüssigkeit einen 36%igen Anstieg in der Filtrationsgeschwindigkeit bewirkte, wobei eine Probe der gleichen Kohleflüssigkeit verwendet wurde, die im Polyisobutylenversuch eingesetzt wurde. Eine Addition der 95%igen Geschwindigkeitsverbesserung auf Grund der Polyisobutylenanschwemmwäsche und der 36%igen Geschwindigkeitsverbesserung auf Grund der unabhängigen Zugabe der Isopropanollösung zum flüssigen Kohleschlamm würde eine kombinierte Wirkung anzeigen, die ein 131%iges Ansteigen der Geschwindigkeit darstellt. Wurde jedoch der Zusatz der Isopropanollösung zum flüssigen Kohleschlamm mit der Vorwäsche der Anschwemmung mit dem Polyisobutylenpolymer verbunden, wurde ein 186%iger Anstieg in der Filtrationsgeschwindigkeit erzielt, was eine beträchtliche synergistische Wirkung anzeigt.

Die Angaben der Tabelle 3 zeigen, daß das Vorwaschen des Diatomeenerdeanschwemmekuchens mit einer Leichtöllösung aus Äthylenvinylazetatkopolymer ohne direkten Zusatz von Kopolymer zur Kohleflüssigkeit die Filtrationsgeschwindigkeit im Vergleich zum Ausgangsversuch um 119 % erhöhte. Dieser Anstieg ist genauso groß wie der des gleichartigen Versuches, bei dem Polyisobutylene eingesetzt wurde. Wenn jedoch der Zusatz der Isopropanollösung zur Kohleflüssigkeit mit der Anschwemmwäsche, bei der eine Äthylenvinylazetatkopolymeröllösung verwendet wird, verbunden wird, war ein 257%iger Anstieg auf Grund der kombinierten Wirkungen zu beobachten, deren Anwachsen sogar noch bedeutender ist als der Anstieg in dem gleichartigen Versuch, in dem Polyisobutylene verwendet wurde. Aus diesem Grund wird eine beträchtliche synergistische Wirkung ebenfalls erzielt, wenn eine Äthylenvinylazetatkopolymerleichtöllösung für die Anschwemmwäsche verwendet wird, wenn die Anschwemmwäsche mit dem Einsatz eines Isopropanolzusatzes im Kohleschlamm verbunden wird.

#### BEISPIEL 4

Die Versuche wurden zur Bestimmung der Wirkung der Konzentration in dem Polymeröl durchgeführt, das zur Vorreinigung des Anschwemmmaterials eingesetzt wurde. In diesen Versuchen wurden verschiedene unterschiedliche Polyisobutylenekonzentrationen in Leichtöl zur Wäsche eines Diatomeenerdeanschwemmekuchens vor der Filtration eines flüssigen Kohleschlammes untersucht, die bei einer Temperatur von 204 °C und einem Druckabfall von 6,3 kg/cm<sup>2</sup> durchgeführt wurde. In Tabelle 4 werden die Filterkuchenwiderstandsparameter und die Filtrationsgeschwindigkeit für die erste Filtrationsminute dargestellt:

In den Versuchen wurde die angegebene Polyisobutylenkonzentrationslösung zur Anfeuchtung des Anschwemmmaterials vor der Filtration eines Kohleschlammes, der selbst keine Filtrationsverbesserungszusätze enthält, verwendet.

TABELLE 4

Wirkung der Waschwäsche mit Polyisobutylenleichtöllösungen

Polyisobutylenkonzentration in Leichtöl, Gew.-%	C (min/g)	Filtrationsgeschwin- digkeit (g/min)
0	.33	2,5
2	.14	4,4
3,5	.10	5,0
7	.07	5,4

Tabelle 4 zeigt, daß progressive Erhöhungen der Polymerkonzentration in Leichtöl zu progressiven Erhöhungen in der Filtrationsgeschwindigkeit führten. Es kommt jedoch zu einem starken Abfall in der Wirkung der Polymerkonzentrationserhöhungen über etwa 2 oder 3 Gew.-%. Tabelle 4 zeigt, daß die Filtrationsgeschwindigkeit verdoppelt wird, wenn die für die Anschwemmwäsche verwendete Polymerkonzentration 3,5 % beträgt, aber die Verdoppelung dieser Polymerkonzentration auf 7 % bewirkte nur eine relativ geringe zusätzliche Verbesserung in der Filtrationsgeschwindigkeit.

## BEISPIEL 5

Abbildung 1 veranschaulicht graphisch die Wirkung des Anschwemmanfeuchtens mit einer Leichtöllösung von einem Äthylenpropylenmethakrylatkopolymer auf die Filtrationsge-

schwindigkeit, während Abbildung 2 graphisch die Wirkung des Anschwemmanfeuchtens mit einer Polyisobutyleneleichtöllösung auf die Filtrationsgeschwindigkeit veranschaulicht. In jeder Abbildung wird die Wirkung auf die folgende Kohleflüssigkeitsfiltrationsgeschwindigkeit sowohl mit einem als auch ohne einen Zusatz zu flüssigem Kohleschlamm gezeigt, der 2 Gew.-% Isopropanol und 5 Gew.-% Leichtöl auf der Basis von flüssigem Kohleschlamm enthält. Abbildung 1 und Abbildung 2 zeigen jeweils einen Ausgangsversuch ohne Zusatz in der Kohleflüssigkeit und ohne Anschwemmvorbehandlung. Abbildung 2 zeigt, daß die separaten Anschwemmvorbehandlungsversuche mit dem Methakrylatkopolymer durchgeführt wurden, dabei wurde bei einem Versuch das Kopolymer in einem Petroleumleichtöl gelöst, das zwischen 162 und 340 °C siedete, und beim anderen Versuch wurde das Kopolymer in einem Kohleleichtöl gelöst, das zwischen 361 und 463 °C siedete. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Filtrationsgeschwindigkeiten, die nach 0,5; 1,2; 3 und 4 Minuten vorherrschen. Die Versuche der Abbildung 1 wurden bei einer Temperatur von 230 °C mit einem Druckabfall von 5,6 kg/cm<sup>2</sup> durchgeführt. Die Versuche der Abbildung 2 wurden bei einer Temperatur von 188 °C mit einem Druckabfall von 6,3 kg/cm<sup>2</sup> durchgeführt.

Die erste Filtrationsminute hat eine besondere Bedeutung in den Trommeldrehfiltrationssystemen, gekennzeichnet dadurch, daß eine äußere Schicht des Filterkuchens bei jeder Trommeldrehung mittels einer Messerkante abgekratzt wurde, im allgemeinen rotiert der Filter weniger als eine Minute, bevor neu abgelagerter Filterkuchen die Messerkante erreicht. Auf diese Art und Weise wird die langzeitige Rückstandsanhäufung auf dem Filter verhindert, und es kommt nicht zur Entwicklung

220939

27  
- 26 -

30.5.1980

57 238/18

eines stationären oder statischen Filtrationssystems. Durch das Abkratzen der Oberfläche eines Drehfilters mit einer Messerkante im Abstand von weniger als 1, 2 oder 3 Minuten wird ein relativ frisches Filtrationssystem ununterbrochen aufrechterhalten. Ein 0,0024-cm-Schnitt (0,001 inch) pro Umdrehung ist im allgemeinen angemessen. Die Abbildung 2 veranschaulicht graphisch die Angaben der Tabelle 3, die angibt, daß in einer 1minütigen Filtration die Wirkung des Zusatzes der Isopropanolleichtöllösung zur Kohleflüssigkeit eine 36%ige Erhöhung der Filtrationsgeschwindigkeit zur Folge hatte, während die Wirkung der Polymeranschwemmung eine 95%ige Erhöhung der Filtrationsgeschwindigkeit bewirkte. Während die arithmetische Summe dieser einzelnen Wirkungen 131 % ist, beträgt die in Tabelle 3 gezeigte, empirisch zusammengefaßte Wirkung 186 %, was eine synergistische Wirkung auf die Begleitkenndaten dieser zwei Filtrationsmerkmale anzeigt. Diese Angaben kennzeichnen deutlich, daß jede dieser Wirkungen in funktioneller Hinsicht unterschiedlich ist, die Wirkung des Alkohols bestand wahrscheinlich in der Agglomeration von Kohlemineralienteilchen im Kohleschlamm, während das Polymer wahrscheinlich eine Grenzflächenwirkung zwischen den abgelagerten Kohlefestkörpern und den Teilchen der Filterhilfe ausübte.

Abbildung 1 zeigt, daß nach einer 1minütigen Filtration die Anschwemmwäsche mit einer Äthylenpropylenmethakrylatkopolymerleichtöllösung eine 90%ige oder 119%ige Verbesserung in der Filtrationsgeschwindigkeit bewirkte, die davon abhängig war, welches Leichtöllösungsmittel für das Polymer verwendet wurde. Die kombinierte Wirkung der Anschwemmvorwäsche und des Zusatzes eines Isopropanols zum flüssigen Kohleschlamm betrug bemerkenswerte 257 %, was wiederum die synergistische Wirkung anzeigt und den deutlichen Beweis

liefert, daß unterschiedliche Funktionen durch das Iso-  
propanol in dem flüssigen Kohleschlamm und die Polymeran-  
schwemmanfeuchtungsstufe ausgeübt werden.

## BEISPIEL 6

Es wurden Siebversuche durchgeführt, bei denen andere handelsübliche Polymere - verglichen mit denen, die in den vorangegangenen Beispielen verwendet wurden - zu den flüssigen Kohleschlämmen zur Bestimmung ihrer Wirkung auf die Filtrationsgeschwindigkeit gegeben wurden. Diese Filtrations-siebversuche wurden bei einer Temperatur von 250 °C mit einem Filterdruckabfall von 15 psi (1,05 kg/cm<sup>2</sup>) in einem Filtrationssystem durchgeführt, bei dem mit Diatomeenerde angeschwemmt wurde; das System gleicht dem in den vorangegangenen Beispielen verwendeten System. In Tabelle 5 wird die Filtrationsgeschwindigkeit nach einer 12minütigen Versuchszeit für jeden dieser Zusätze dargestellt. Es wurde mit sehr langem Filtrationsabstand gearbeitet, weil es sich bei diesen Versuchen um Siebversuche zum Entfernen von offensichtlich unwirksamen Zusätzen handelte.

TABELLE 5

Zusatz	Konzentration im flüssigen Kohleschlamm Gew.-%	Flußgeschwin- digkeit g/min
ohne	0	0,88
Akrylatkopolymer	2	0,71
handelsübliches, in anionischem Wasser lösliches Polymer	2	0,88
Chlorpolyäthylen mit niedrigem molekularem Gewicht	1	0,85
Polyvinylazetatkopolymer	1	0,47
handelsübliches, in kationischem Wasser lösliches Polymer	2	0,72

220939

29

- 28 -

30.5.1980

57 238/18

Die Angaben der Tabelle 5 zeigen, daß bestimmte Polymere nicht in der Lage sind, die Filtrationsgeschwindigkeit zu erhöhen, selbst wenn sie von Monomeren abgeleitet werden, die sich nur wenig von den Monomeren unterscheiden, die zur Herstellung eines Polymers, das die Filtrationsgeschwindigkeit erhöht, verwendet wurden. Während Methakrylatkopolymer beispielsweise oben aufgeführt wurde, um die Erhöhung der Filtrationsgeschwindigkeit von Kohleflüssigkeiten zu zeigen, wurde beim Akrylatkopolymer keine Verbesserung deutlich. Während Äthylenvinylazetatkopolymer ebenfalls oben gezeigt wurde, um die Filtrationsgeschwindigkeit der Kohleflüssigkeiten zu verbessern, waren weder das Polyvinylazetatkopolymer, das aus einem von Äthylen verschiedenen Monomer abgeleitet wurde, noch das Chlorpolyäthylen mit niedrigem Molekulargewicht in der Lage, die Filtrationsgeschwindigkeiten der Kohleflüssigkeiten zu verbessern. Schließlich waren weder das handelsübliche, in anionischem Wasser lösliche Polymer noch das handelsübliche, in kationischem Wasser lösliche Polymer fähig, die Filtrationsgeschwindigkeit der Kohleflüssigkeit zu verbessern; die Kohleflüssigkeit ist ein im wesentlichen wasserfreier Schlamm. Diese wasserlöslichen Polymere stehen im Gegensatz zu den oben untersuchten im Wasser unlöslichen Polymeren, zu denen Polyisobutylen, Äthylenpropylenmethakrylatkopolymer und Äthylenvinylazetatkopolymer zählen, die sich in einer kohlenwasserstoffhaltigen Kohleflüssigkeit homogen verteilen können; das geschieht entweder nur in der Flüssigkeit oder in Lösung mit einem lösungsvermittelnden Lösungsöl, wie zum Beispiel ein aus der Kohleflüssigkeit hergeleitetes Öl.

220939

30  
- 29 -

30.5.1980

57 238/18

## BEISPIEL 7

Es wurden weitere Siebversuche durchgeführt, bei denen handelsübliche Polymere zusätzlich in die flüssigen Kohle-schlämme gegeben wurden, um ihre Wirkung auf die Filtra-tionsgeschwindigkeit zu bestimmen. Diese Filtrationsver-suche wurden bei einer Temperatur von 550 °C mit einem Filterdruckabfall von 22 psi (1,54 kg/cm<sup>2</sup>) in einem Fil-trationssystem durchgeführt, das mit einer Diatomeenerd-anschwemmung arbeitet und dem Versuchssystem der vorange-gangenen Beispiele gleicht. Die Filtergeschwindigkeit wurde nach einer 12minütigen Versuchsperiode gemessen, da diese Versuche Siebversuche waren. Die gleiche Versuchsperiode galt für zwei Polymerzusätze - Polyisobutylene und Äthylen-vinylazetatcopolymer - die die Filtrationsgeschwindigkeit erhöhten, damit eine Vergleichsmöglichkeit gegeben war. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in Tabelle 6 darge-stellt:

TABELLE 6

Zusatz	Konzentration im flüssigen Kohle-schlamm, Gew.-%	Flußgeschwin-digkeit g/min.
ohne	0	1,88
handelsübliches, im kationi-schen Wasser lösliches Polymer	1	1,11
Harz, zusammengesetzt aus Zyκλο- und Alkylsättigungen	2	1,90
handelsübliche, im kationischen Wasser lösliche Polymermischung, einschließlich Polyamidharze	1	1,39
Polyisobutylene	1	2,90
Athylenvinylazetatcopolymer	2	3,64

220939

31  
- 30 -

30.5.1980

57 238/18

Die Angaben aus Tabelle 6 zeigen, daß weder die handelsüblichen, wasserlöslichen Polymere noch das aus Zyκλο- und Alkylsättigungen zusammengesetzte Harz eine signifikante Verbesserung der Filtergeschwindigkeit in dem im wesentlichen wasserfreien, flüssigen Kohleschlamm, der gefiltert wird, bewirkten. Im Gegensatz dazu bewirkten die im Wasser unlöslichen Polymere Polyisobutylen und Äthylenvinylazetat-kopolymer jeweils eine wesentliche Verbesserung in diesen 12minütigen Zusatzsiebversuchen.

220939

- 32 -

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Erhöhung der Filtrationsgeschwindigkeit eines flüssigen Kohleschlammes, der in einem Verfahren zur Lösung kohlenwasserstoffhaltiger Brennstoffe aus Kohle mit einem Lösungsmittel hergestellt wird und eine kohlenwasserstoffhaltige Flüssigkeit und aufgeschwemmte Mineralkohle enthält, gekennzeichnet dadurch, daß dem flüssigen Kohleschlamm ein Äthylenvinylazetatkopolymer und ein Alkohol mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen zugegeben werden, wodurch eine homogene Zusammensetzung im Kohleschlamm gebildet und danach der Schlamm filtriert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Alkohol Isopropanol oder normales, sekundäres oder tertiäres Butanol enthält.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Alkohol dem Schlamm zugegeben wird, wenn dieser eine Temperatur zwischen ca. 38° und 371° C besitzt.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Äthylenvinylazetatkopolymer gemischt mit einem kohlenwasserstoffhaltigen Öl dem flüssigen Kohleschlamm zugesetzt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß eine Lösung, die zwischen ca. 0.1 und 7 Gew.-% Äthylvinylazetatkopolymer in einem kohlenwasserstoffhaltigen Öl enthält, dem Schlamm zugesetzt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß zwischen ca. 0.01 und 2 Gew.-% Kopolymer dem Schlamm zugegeben werden.
7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß zwischen ca. 0.05 und 1.6 Gew.-% Kopolymer dem Schlamm zugegeben werden

8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Alkohol gemischt mit einem Leichtöl, dessen Siedepunkt bei höchstens 260° C liegt, dem Schlamm zugegeben wird.
9. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß das Leichtöl eine im wesentlichen festkörperfreie Kohlenwasserstofffraktion ist, deren Siedepunkt nicht höher als ca. 180° C liegt.
10. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß das Leichtöl ein Petrolnaphtha enthält.
11. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß die Menge des Gemisches ca. 1 bis 50 Gew.-% flüssigen Kohleschlamm enthält.
12. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch ca. 1 bis 75 Gew.-% Alkohol enthält.
13. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch ca. 10 bis 25 Gew.-% Alkohol enthält.
14. Verfahren zur Erhöhung der Filtrationsgeschwindigkeit eines flüssigen Kohleschlammes, der in einem Verfahren zur Lösung kohlenwasserstoffhaltiger Brennstoffe aus Kohle mit einem Lösungsmittel hergestellt wird und eine kohlenwasserstoffhaltige Flüssigkeit und aufgeschwemmte Mineralkohle enthält, gekennzeichnet dadurch, daß ein Anschwemmkuhen der Filterhilfe auf einem Filterelement abgelagert wird, eine Äthylenvinylazetatpolymerlösung in kohlenwasserstoffhaltigem Öl durch diesen Anschwemmkuhen geleitet wird, dem flüssigen Kohleschlamm ein Alkohol mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen zugefügt wird, wodurch in dem flüssigen Kohleschlamm eine homogene Zusammensetzung gebildet

und daß der Schlamm durch den Anschwemmkuhen filtriert wird.

15. Verfahren nach Punkt 14, gekennzeichnet dadurch, daß der Alkohol Isopropanol, normales, sekundäres oder tertiäres Butanol enthält.
16. Verfahren nach Punkt 14, gekennzeichnet dadurch, daß der Alkohol dem Schlamm zugesetzt wird, während die Temperatur des Schlammes zwischen ca.  $38^{\circ}\text{C}$  und  $371^{\circ}\text{C}$  liegt.
17. Verfahren nach Punkt 14, gekennzeichnet dadurch, daß eine Äthylenvinylazetatkopolymerlösung in kohlenwasserstoffhaltigem Öl dem Schlamm zugegeben wird.
18. Verfahren nach Punkt 14, gekennzeichnet dadurch, daß eine Lösung, die zwischen ca. 0.1 und 7 Gew.-% Äthylenvinylazetatkopolymer in kohlenwasserstoffhaltigem Öl enthält, dem Schlamm zugegeben wird.
19. Verfahren nach Punkt 14, gekennzeichnet dadurch, daß die Filterhilfe Diatomeenerde ist.
20. Verfahren nach Punkt 14, gekennzeichnet dadurch, daß die Äthylenvinylazetatkopolymerlösung, zwischen ca. 0.5 und 2,5 Gew.-% Kopolymer enthält.
21. Verfahren nach Punkt 14, gekennzeichnet dadurch, daß der Alkohol gemischt mit einer Leichtölfraction, deren Siedepunkt nicht höher als ca.  $180^{\circ}\text{C}$  liegt, dem flüssigen Kohleschlamm zugeführt wird.

220939 - <sup>35</sup>~~34~~ -

22. Verfahren nach Punkt 21, gekennzeichnet dadurch, daß die Leichtölfraction eine im wesentlichen festkörperfreie Kohlenwasserstofffraction ist, deren Siedepunkt nicht höher als bei ca. 180° C liegt.
23. Verfahren nach Punkt 21, gekennzeichnet dadurch, daß die Leichtölfraction ein Petrolnaphtha enthält.
24. Verfahren nach Punkt 21, gekennzeichnet dadurch, daß die Menge des Gemisches zwischen 1 und 50 Gew.-% des flüssigen Kohleschlammes enthält.
25. Verfahren nach Punkt 21, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch zwischen ca. 1 und 75 Gew.-% Alkohol enthält.
26. Verfahren nach Punkt 21, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch zwischen ca. 10 und 25. Gew.-% Alkohol enthält.
27. Verfahren nach Punkt 1 und 14, gekennzeichnet dadurch, daß das Kopolymer nicht wasserlöslich ist.
28. Verfahren nach Punkt 14, gekennzeichnet dadurch, daß mindestens 70 % des Kopolymers durch den Anschwemm Kuchen geleitet werden.
29. Verfahren nach Punkt 14, gekennzeichnet dadurch, daß im wesentlichen das gesamte Kopolymer durch den Anschwemm Kuchen geleitet wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

FIG. 1

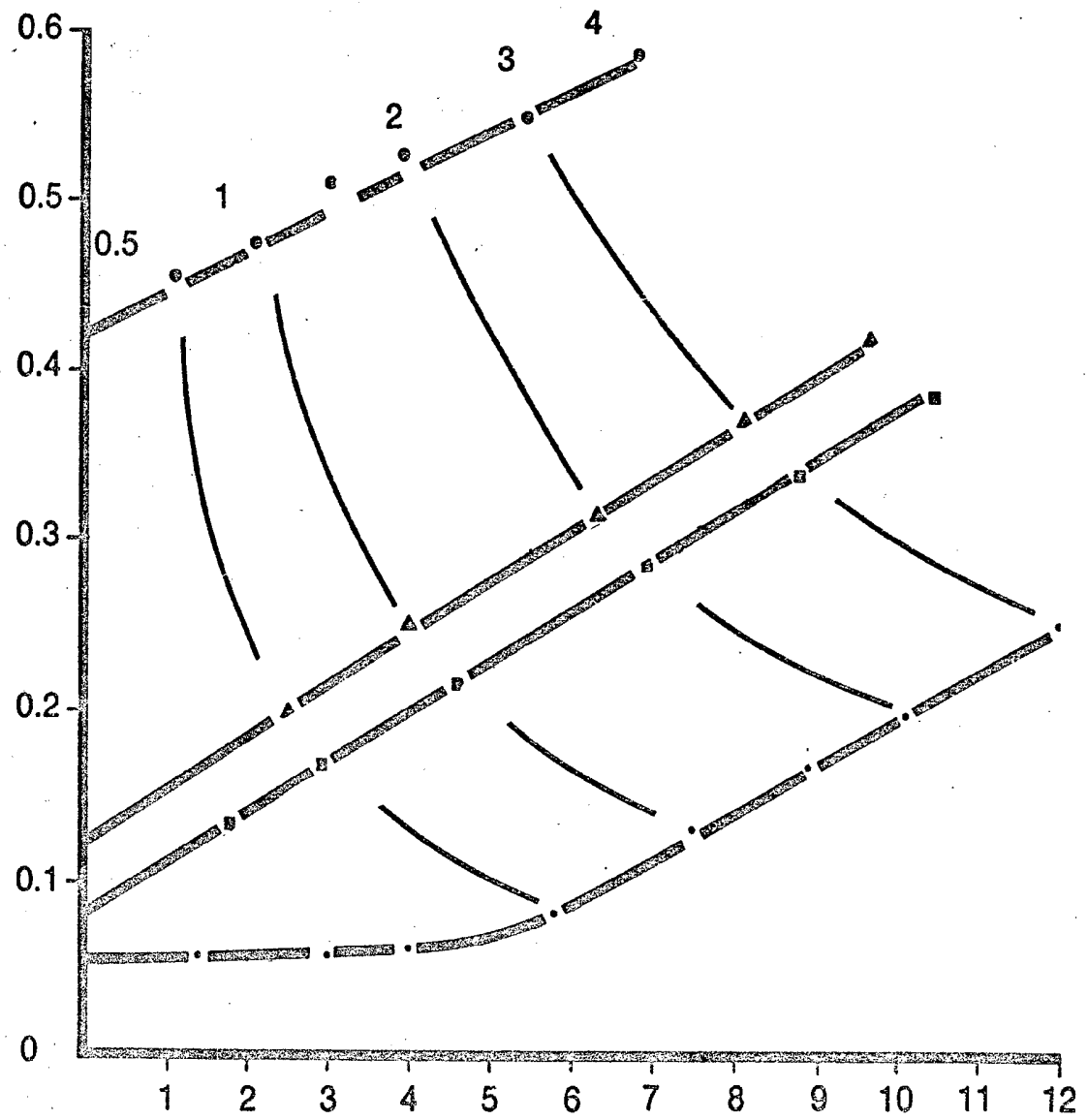


FIG. 2

