



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 073 355
A1**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 82107035.6

Int. Cl.³: C 10 G 1/06

Anmeldetag: 04.08.82

Priorität: 25.08.81 DE 3133562

Anmelder: Fried. Krupp Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Altendorfer Strasse 103, D-4300 Essen 1 (DE)

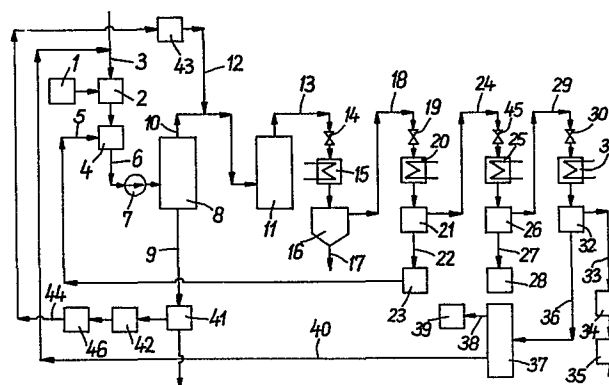
Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.03.83
Patentblatt 83/10

Erfinder: Coenen, Hubert, Dr., Wortbergrode 13,
D-4300 Essen 1 (DE)
Erfinder: Hagen, Rainer, Schäferstrasse 24,
D-4300 Essen 1 (DE)
Erfinder: Kriegel, Ernst, Dr., Julistweg 51,
D-4300 Essen 1 (DE)

Benannte Vertragsstaaten: BE FR GB IT

Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe.

Es wird ein Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kohle vorgeschlagen, bei dem zerkleinerte Kohle bei 380 bis 600 °C und 260 bis 450 bar mit Wasser in einem Hochdruckreaktor 8 behandelt wird und bei dem gleichzeitig oder unmittelbar nach der Wasserbehandlung ein Katalysator eine Hydrierung mit Wasserstoff erfolgt. Danach wird die Gasphase durch Senkung des Drucks und der Temperatur in den Entspannungsventilen 14, 19, 45 und 30 bzw. den Wärmeaustauschern 15, 20, 25 und 31 in ihre Bestandteile zerlegt, die in mehreren Fraktionen anfallen. Aus dem Kohlerückstand wird Energie und/oder Gas gewonnen.



EP 0 073 355 A1

FRIED. KRUPP GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
in Essen

Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kohle. Zu den flüssigen Kohlenwasserstoffen, die nach diesem
5 Verfahren hergestellt werden, gehören die Alkane, die Cycloalkane und die Aromaten, welche einen Siedepunkt von 20 bis ca. 350 °C haben und deren Moleküle 5 bis ca. 30 Kohlenstoffatome enthalten. Diese flüssigen Kohlenwasserstoffe werden insbesondere zu Treib- und
10 Schmierstoffen verarbeitet sowie als Heizöl und Chemierohstoff eingesetzt.

Es ist bereits bekannt, daß aus Kohle durch katalytische Hydrierung Kohlenwasserstoffe gewonnen werden können. Nach dem Bergius-Verfahren wird fein vermahlene Kohle
15 mit Schweröl oder Teer unter Zusatz eines molybdänhaltigen Katalysators zu einem Teig verrührt und anschließend bei 200 bis 300 atü und 450 bis 500 °C mit Wasserstoff hydriert. Das nach der Hydrierung anfallende Reaktionsgemisch wird durch Destillation
20 getrennt und liefert Benzin, Gasöl und einen Rückstand, der erneut mit Kohlenstaub vermischt und in den Hydrierungsprozeß zurückgeführt wird. Die nach dem Bergius-Verfahren hergestellten Kohlenwasserstoffe bestehen zum überwiegenden Teil aus Alkanen und
25 Cycloalkanen (siehe H. Beyer, "Lehrbuch der organischen Chemie" S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1962, Seiten 63 bis 64).

Ausgehend vom bekannten Bergius-Verfahren liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Gewinnung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Kohle zu schaffen, das eine große Ausbeute erbringt, kostengünstig sowie betriebssicher arbeitet, mit Kohle verschiedener Herkunft betrieben werden kann und lediglich eine kleine Menge Abfallprodukte liefert.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird dadurch gelöst, daß zerkleinerte Kohle bei 380 bis 600 °C und 260 bis 450 bar mit Wasser behandelt wird, daß gleichzeitig oder unmittelbar nach der Wasserbehandlung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in Gegenwart eines Katalysators eine Hydrierung mit Wasserstoff erfolgt, daß die Gasphase danach durch Senkung des Drucks und der Temperatur in ihre Bestandteile zerlegt wird, die in mehreren Fraktionen anfallen, und daß aus dem Kohlenrückstand Energie und/oder Gas gewonnen wird. Die Vorschrift, die Wasserbehandlung und die Hydrierung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur durchzuführen, schließt natürlich die Möglichkeit ein, daß gewisse anlagenbedingte Druck- und Temperaturänderungen auftreten können. Mit diesem Verfahren können bis zu 50 Gew.-% der Kohle in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden, wobei Ausbeute und Zusammensetzung der flüssigen Produkte unter anderem von der Herkunft und Zusammensetzung der Kohle abhängig sind. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen flüssigen Kohlenwasserstoffe bestehen zum überwiegenden Teil aus Paraffinkohlenwasserstoffen und enthalten eine schwankende Menge aromatischer Kohlenwasserstoffe, wobei der Anteil der Aromaten in den höher siedenden Fraktionen größer ist als in den niedrig siedenden Fraktionen. Der Gehalt an Aromaten ist von der Her-

kunft der Kohle, der Zusammensetzung der Kohle und den Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens abhängig. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß eine Behandlung der Kohle mit Wasser, das sich im überkritischen Zustand befindet, die Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen positiv beeinflusst. Das Verfahren nach der Erfindung arbeitet trotz der angewendeten hohen Temperaturen und Drücke kostengünstig, betriebssicher und insbesondere umweltfreundlich. Die kostengünstige und umweltfreundliche Arbeitsweise des Verfahrens beruht vor allem darauf, daß sich der Kohlerückstand, der nach der Wasserbehandlung und Hydrierung anfällt, wegen seiner hohen Porosität sehr gut zur Vergasung eignet und daß das Wasser von den flüssigen Kohlenwasserstoffen einfach abgetrennt werden kann. Außerdem verhindert das Wasser ein Zusammenbacken der Kohleschüttung, was einen gleichmäßigen Reaktionsverlauf begünstigt.

Das Verfahren nach der Erfindung kann besonders vorteilhaft durchgeführt werden, wenn die zerkleinerte Kohle eine Teilchengröße von 1 μ m bis 5 mm hat, wenn zur Behandlung der Kohle eine Wassermenge von 100 bis 1000 Gew.-%, bezogen auf Kohle, verwendet wird und wenn zur Hydrierung eine Wasserstoffmenge von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Kohle, zur Anwendung kommt.

Nach der Erfindung ist vorgesehen, daß die zerkleinerte Kohle bei gleichzeitiger Durchführung der Wasserbehandlung und der Hydrierung einen Katalysator in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf Kohle, enthält, der im Kohlerückstand verbleibt. Bei dieser Verfahrensführung hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn als Katalysator Fe_2O_3 mit sehr kleiner Teilchen-

- größe verwendet wird. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die Wasserbehandlung der Kohle und die Hydrierung nebeneinander störungsfrei ablaufen, wenn die Kohle einen festen Katalysator, vorzugsweise
- 5 Fe_2O_3 , in sehr feiner Verteilung enthält. Das Fe_2O_3 kann im Kohlerückstand verbleiben, da es sehr preiswert ist und die weitere Verwendung des Kohlerückstands nicht behindert.

- Nach der Erfindung ist alternativ vorgesehen, daß bei
- 10 gleichzeitiger Durchführung der Wasserbehandlung und der Hydrierung im Wasser ein Katalysator in einer Menge von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf Wasser, gelöst ist. Bei dieser Verfahrensvariante hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn als Kataly-
- 15 sator NaOH , KOH , Na_4SiO_4 , KBO_2 und NaBO_2 verwendet wird. Da der Katalysator in der wässrigen Phase gelöst ist, liegt er im Reaktionssystem in sehr homogener Verteilung vor und hat deshalb eine besonders große Wirkung.
- 20 Schließlich ist nach der Erfindung als weitere Alternative vorgesehen, daß nach der Wasserbehandlung der Kohle die Wasserdampfphase von der Kohle abgetrennt, mit Wasserstoff gemischt und über einen Festbettkatalysator geleitet wird. Dabei hat es sich als besonders
- 25 vorteilhaft erwiesen, wenn der Festbettkatalysator aus einer sauren Komponente und einer Redox-Komponente besteht, wobei als saure Komponente Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 und/oder Zeolithe und als Redox-Komponente MoO_3 mit CoO und/oder WO_3 mit NiO verwendet wird. Der Festbett-
- 30 katalysator wird durch die in der Wasserdampfphase vorhandenen Schwefel- und Stickstoffverbindungen nur in sehr geringem Maße geschädigt, und auf den Kataly-

satorteilchen lagern sich keine festen Kohlenstoffverbindungen bzw. kein Kohlenstoff ab, so daß der Festbettkatalysator eine vorteilhaft lange Lebensdauer von mehreren Wochen hat. Außerdem wird durch
5 die räumliche Trennung der Wasserbehandlung der Kohle und der Hydrierung eine vorteilhafte Verkürzung der Verweilzeit erreicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Weise durchgeführt, daß die Wasserbehandlung und die
10 Hydrierung in 10 bis 120 Minuten erfolgt. Wenn die Wasserbehandlung und die Hydrierung voneinander räumlich getrennt durchgeführt werden, liegt die Verweilzeit für beide Schritte deutlich unter 120 Minuten, wobei jeder Schritt vorzugsweise mit 10 bis 30 Minuten auskommt.
15

Da sich die in der Kohle vorhandenen Aschebestandteile teilweise in der Gasphase lösen und da nach einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Gasphase ein gelöster Katalysator vorliegt, ist
20 nach der Erfindung vorgesehen, daß die Gasphase von der Kohle oder dem Festbettkatalysator abgetrennt wird, daß ihr Druck auf 230 bis 250 bar gesenkt wird und daß die dabei in fester Form anfallenden anorganischen Verbindungen in einem Zyklon oder Filter abgetrennt werden. Durch diese erfindungsgemäße Maßnahme
25 wird erreicht, daß die in der Gasphase gelösten anorganischen Verbindungen, bei denen es sich um Aschebestandteile der Kohle und/oder um Katalysatoren handelt, in fester Form von der Gasphase abgetrennt werden,
30 wodurch die nachfolgende Auftrennung des Reaktionsgemisches wesentlich erleichtert wird.

- Zur Auftrennung des Reaktionsgemisches hat es sich nach der Erfindung als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn aus der von festen anorganischen Verbindungen befreiten Gasphase zunächst durch Senkung
- 5 ihres Drucks und ihrer Temperatur auf 140 bis 160 bar bzw. 350 °C eine Schwerölfraction, dann durch Senkung ihres Drucks und ihrer Temperatur auf 2 bis 10 bar bzw. 150 bis 200 °C eine Mittelölfraction und schließlich durch Senkung ihres Drucks und ihrer
- 10 Temperatur auf 1 bar bzw. 25 °C eine Wasser-Rohbenzin-Fraction abgeschieden wird. Dabei ist es besonders zweckmäßig, wenn die Wasser-Rohbenzin-Fraction durch Dekantieren getrennt und das Wasser erneut zur Behandlung der Kohle verwendet wird. Durch die erfindungsgemäße Auftrennung der Gasphase werden in vorteil-
- 15 hafter Weise drei Fractionen flüssiger Kohlenwasserstoffe gewonnen, die nach bekannten Methoden weiter aufgetrennt oder für sich weiterverarbeitet werden können.
- 20 Alternativ ist nach der Erfindung vorgesehen, daß die Gasphase von der Kohle oder dem Festbettkatalysator abgetrennt wird, daß ihr Druck auf 200 bis 220 bar und ihre Temperatur auf 360 bis 370 °C gesenkt wird und daß dabei die festen anorganischen Verbindungen
- 25 sowie das Wasser aus der Gasphase ausfallen und als Lösung bzw. Suspension abgetrennt werden. Diese Verfahrensführung ist möglich, da unter den genannten Bedingungen sowohl die anorganischen Verbindungen als auch das Wasser aus der Gasphase ausfallen. Nach dieser
- 30 Verfahrensvariante kann das Wasser nur teilweise im Kreislauf geführt werden, aber andererseits erleichtert sie die Auftrennung des Reaktionsgemisches, die nach der Erfindung in der Weise erfolgt, daß die

von den festen anorganischen Verbindungen und dem Wasser befreite Gasphase auf einen Druck von 20 bis 55 bar entspannt und anschließend in einer Rektifizierkolonne bei einer Kopftemperatur von 360 bis 370 °C und einer Sumpftemperatur von 210 bis 335 °C in eine Schweröl-, Mittelöl- und Rohbenzinfraction zerlegt wird. Die Lage der Hochdruckphasengleichgewichte führt dazu, daß nach der Erfindung Rohbenzin als Kopfprodukt und Schweröl als Sumpfprodukt in der Rektifizierkolonne anfällt. Die Mittelölfraction wird der Rektifizierkolonne als Seitenstrom entnommen.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die Schwerölfraction ganz oder teilweise mit der zerkleinerten Kohle gemischt wird, wodurch eine Kreislaufführung der höher siedenden Kohlenwasserstoffe und des größten Teils der aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgt. Durch diese Verfahrensführung wird die Ausbeute an niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen sowie an Paraffinkohlenwasserstoffen erhöht, und die zerkleinerte Kohle kann bei minimaler Staubentwicklung gelagert und transportiert werden, wobei es durchaus möglich ist, ein pumpfähiges Kohle-Schweröl-Gemisch als Rohstoff in das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzen.

Die Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens kann dadurch verbessert werden, daß die nach der Abscheidung der festen anorganischen Verbindungen, der flüssigen Kohlenwasserstoffe und des Wassers zurückbleibenden Gase zunächst von H_2S und/oder NH_3 befreit und dann zur Gewinnung von Energie verbrannt werden.

Die erfolgreiche Durchführbarkeit des erfindungsgemässen Verfahrens hat offensichtlich folgende Ursachen. Durch das Wasser, das sich im überkritischen Zustand befindet, werden die in der Kohle vorhandenen extrahierbaren organischen Verbindungen nahezu quantitativ gelöst, da das überkritische Wasser wegen seiner geringen Viskosität und Oberflächenspannung auch in die Mikroporen der Kohle eindringt. Unter dem Einfluß der hohen Arbeitstemperatur erfolgt eine Crackung der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, wobei niedriger siedende Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Die Crackung wird noch durch die anwesenden Katalysatoren beschleunigt. Die in der überkritischen Wasserdampfphase vorhandenen ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe werden bei der katalytischen Hydrierung nahezu quantitativ in Alkane bzw. Cycloalkane umgewandelt. Die in der überkritischen Wasserdampfphase vorhandenen Aromaten werden teilweise hydriert, so daß ihr Anteil in den Endprodukten des Verfahrens vergleichsweise niedrig ist, wobei die Schwerölfraction den größten Aromatenanteil aufweist. Aus vielen Cycloalkanen bilden sich wiederum unter dem Einfluß der Crackung und Hydrierung Alkane. Die in der Kohle vorhandenen Schwefel- und Stickstoffverbindungen werden gecrackt, und aus ihnen bilden sich letztlich Kohlenwasserstoffe sowie H_2S und NH_3 . Die beim erfindungsgemässen Verfahren anwesenden Katalysatoren werden durch die vorhandenen Schwefel- und Stickstoffverbindungen nur unwesentlich vergiftet.

Der Gegenstand der Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 Fließbild des erfindungsgemäßen Verfahrens,
das mit räumlicher Trennung der Wasserbe-
5 handlung und der Hydrierung sowie mit der
Abscheidung der anorganischen Verbindung
in fester Form arbeitet.

Fig. 2 Fließbild des erfindungsgemäßen Verfahrens,
das mit gemeinsamer Wasserbehandlung und
10 Hydrierung sowie mit gemeinsamer Abschei-
dung der anorganischen Verbindungen und des
Wassers arbeitet.

Bei dem in Fig. 1 dargestellten Verfahren wird die
Kohle aus dem Vorratsbunker 1 in die Mühle 2 geför-
15 dert, in der sie auf eine Korngröße von ca. 0,2 bis
1 mm vermahlen wird. Während des Mahlvorganges wird
die Kohle mit Wasser gemischt, das über die Leitung 3
in die Mühle 2 gelangt. Die Kohle-Wasser-Suspension
wird im Mischer 4 über die Leitung 5 mit Schweröl
20 versetzt. Das Kohle-Öl-Wasser-Gemisch gelangt durch
die Leitung 6 und die Druckpumpe 7 in den beheizten
Hochdruckreaktor 8, wo es ca. 30 Minuten bei einem
Druck von 350 bis 380 bar und einer Temperatur von
450 bis 500 °C verbleibt. Aus dem Hochdruckreaktor 8
25 wird der Kohlerückstand über die Leitung 9 abgeführt,
während die mit organischen Verbindungen beladene
überkritische Wasserdampfphase über die Leitung 10
in den Hydrierungsreaktor 11 gelangt. Vor dem Ein-
tritt in den Hydrierungsreaktor 11 wird der Wasser-
30 dampfphase über die Leitung 12 aufgeheizter Wasser-
stoff zugegeben. Im Hydrierungsreaktor 11 ist in

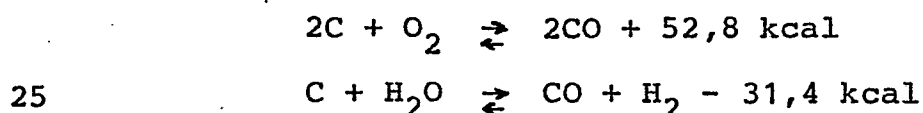
Form eines Festbettes ein Katalysator angeordnet, der sowohl die Crackungs- als auch die Hydrierungsreaktionen beschleunigt. Die Verweilzeit der Gasphase im Hydrierungsreaktor 11 beträgt ca. 15 Minuten.

- 5 Die Gasphase gelangt über die Leitung 13, das Entspannungsventil 14 und den Wärmeaustauscher 15 in den Zyklon 16, in dem ein Druck von ca. 240 bar eingestellt und die im Hydrierungsreaktor 11 herrschende Arbeitstemperatur aufrecht erhalten wird. Im Zyklon
- 10 16 fallen die in der Gasphase gelösten anorganischen Verbindungen in fester Form aus, die über die Leitung 17 abgeführt werden. Die von den anorganischen Verbindungen befreite Gasphase wird über die Leitung 18 in das Entspannungsventil 19 geführt, wo ihre Entspan-
- 15 nung auf 140 bis 160 bar erfolgt. Die Gasphase gelangt über den Wärmeaustauscher 20, in dem die Temperatur auf 350 °C gesenkt wird, in den Abscheider 21, aus dem die Schwerölfraction durch die Leitung 22 ent-
- 20 dem Abscheider 21 austretende Gasphase gelangt über die Leitung 24 und das Entspannungsventil 45 in den Wärmeaustauscher 25, wobei Druck und Temperatur der Gasphase auf ca. 5 bar bzw. ca. 170 °C gesenkt werden. Aus der Gasphase fällt im Abscheider 26 die Mittel-
- 25 ölfraction aus, die über die Leitung 27 in den Sammel-tank 28 gelangt. Die aus dem Abscheider kommende Gasphase tritt über die Leitung 29 in das Entspannungs-
- 30 ventil 30 und den Wärmeaustauscher 31 ein, wo eine Kühlung und Druckerniedrigung auf Umgebungstemperatur und Umgebungsdruck erfolgt. Dabei werden die in der

Gasphase noch vorhandene Rohbenzinfraction und das Wasser gemeinsam im Abscheider 32 abgetrennt.

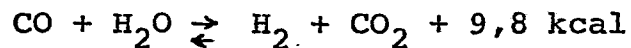
Die von den flüssigen Kohlenwasserstoffen befreite Gasphase besteht aus H_2 , CO , CO_2 sowie einer Kohlenwasserstofffraktion (C_1 bis C_4) und ist mit NH_3 und/oder H_2S verunreinigt. Dieses Gas wird über die Leitung 33 in eine Gasreinigungsvorrichtung 34 gefördert, wo H_2S und/oder NH_3 abgeschieden werden. Anschließend erfolgt die Verbrennung des gereinigten Gases in der Kesselanlage 35, wo Energie gewonnen wird. Die im Abscheider 32 anfallende Rohbenzin-Wasser-Fraktion gelangt über die Leitung 36 in die Trennsäule 37, aus der das Rohbenzin am Kopf und das Wasser am Fuß der Kolonne abfließt. Das Rohbenzin gelangt über die Leitung 38 in den Tank 39 und wird anschließend durch bekannte Destillationsmethoden in die einzelnen Benzinfraktionen aufgetrennt. Das Wasser kann der Leitung 3 über die Leitung 40 zugeführt werden und kehrt somit in den Verfahrenskreislauf zurück.

Der Kohlerückstand gelangt über die Leitung 9 in den Reaktor 41, wo er mit Luft und Wasser vergast wird. Die Vergasungsreaktionen



laufen wegen der hohen Porosität des Kohlerückstands sehr gleichmäßig ab. Das im Reaktor 41 hergestellte Gas wird der Konvertierungsanlage 42

ganz oder teilweise zugeführt und dort nach der Gleichung



zu Wasserstoff verarbeitet, der dem Tank 43 über die
5 Leitung 44 zugeführt wird. Das im Wasserstoff vor-
handene Kohlendioxid wird mit Wasser im Druckwäscher
46 ausgewaschen. Aus dem Teil des Gases, der nicht
zu Wasserstoff verarbeitet wird, kann durch Verbrennung
in der Kesselanlage 35 Energie gewonnen werden. Es ist
10 auch möglich, den im Hochdruckreaktor 8 anfallenden
Kohlerückstand direkt zu verbrennen und damit in Energie
umzuwandeln.

Bei der in Fig. 2 dargestellten Verfahrenskonzeption
wird die Kohle aus dem Vorratsbunker 1 in die Mühle
15 2 gefördert, in der sie auf eine Korngröße von ca.
0,2 bis 1 mm vermahlen wird. Während des Mahlvorgangs
wird die Kohle mit Wasser gemischt, das über die
Leitung 3 in die Mühle 2 gelangt. Die Kohle-Wasser-
Suspension wird im Mischer 4 über die Leitung 5 mit
20 Schweröl versetzt. Aus dem Vorratsbehälter 10 wird
 Fe_2O_3 in den Mischer 4 gefördert, das eine Teilchen-
größe von weniger als $1\text{ }\mu\text{m}$ aufweist. Die dem Mischer
4 zugeführte Fe_2O_3 -Menge beträgt ca. 5 Gew.-%, bezogen
auf Kohle. Das Kohle-Wasser-Öl- Fe_2O_3 -Gemisch gelangt
25 über die Leitung 6 und die Druckpumpe 7 in den be-
heizten Hochdruckreaktor 8. Diesem Gemisch wird vor
dem Eintritt in den Hochdruckreaktor 8 aus der Leitung
9 aufgeheizter Wasserstoff zudosiert. Im Hochdruck-
reaktor 8 laufen bei einem Druck von 350 bis 380 bar

und einer Temperatur von 450 bis 550 °C während einer Reaktionszeit von ca. 40 Minuten unter dem Einfluß des als Katalysator wirkenden Fe_2O_3 Extraktionsvorgänge sowie Crackungs- und Hydrierungsreaktionen ab.

Aus dem Hochdruckreaktor 8 wird der Kohlerückstand über die Leitung 11 abgeführt, während die mit organischen Verbindungen beladene überkritische Wasserdampfphase über die Leitung 12 aus dem Hochdruckreaktor 8 austritt. Die überkritische Wasserdampfphase wird im Entspannungsventil 13 auf einen Druck von ca. 210 bar entspannt und im Wärmeaustauscher 14 auf eine Temperatur von 360 °C abgekühlt. Unter diesen Bedingungen fallen im Abscheider 15 die in der überkritischen Gasphase gelösten anorganischen Verbindungen sowie das Wasser aus. Beide Komponenten werden als Suspension bzw. Lösung über die Leitung 16 abgeführt. Aus dem Abscheider 15 gelangt die Gasphase über die Leitung 17 in das Entspannungsventil 18, wo der Druck auf ca. 40 bar gesenkt wird. Die Gasphase wird dann über die Leitung 19 in die beheizte Rektifizierkolonne 20 geführt, an deren Kopf eine Temperatur von 360 °C, in deren Mittelteil eine Temperatur von 280 °C und in deren Sumpf eine Temperatur von 210 °C herrscht. Der Rektifizierkolonne 20 wird am Kopf über die Leitung 21 eine Gasphase, im Mittelteil über die Leitung 22 die Mittelölfraktion und aus dem Sumpf über die Leitung 23 die Schwerölfraktion entnommen. In den Entspannungsgefäßen 24 und 25 wird die Schwerölfraktion bzw. die Mittelölfraktion entspannt, wobei die frei werdenden Gase der Leitung 21 zugeführt werden. Nach ihrer Abkühlung wird die Mittelölfraktion

in den Tank 26 und die Schwerölfraction in den Tank 27 geführt.

Die Gasphase gelangt aus der Leitung 21 in das Entspannungsventil 28 und den Wärmeaustauscher 29, wo eine Senkung des Drucks und der Temperatur auf die in der Umgebung herrschenden Werte erfolgt. Im Abscheider 30 fällt die Rohbenzinfraktion aus, die über die Leitung 31 in den Tank 32 abfließt, an dessen Boden sich das restliche Wasser sammelt, das über die Leitung 33 diskontinuierlich entnommen wird. Das aus dem Abscheider 30 austretende Gas besteht aus H_2 , CO, CO_2 sowie einer Kohlenwasserstofffraktion (C_1 bis C_4) und ist mit NH_3 und/oder H_2S verunreinigt. Dieses Gas wird in eine Gasreinigungsverfahren 34 gefördert, wo H_2S und/oder NH_3 abgeschieden werden. Anschließend erfolgt die Verbrennung des gereinigten Gases in der Kesselanlage 35, wobei Energie gewonnen wird. Aus dem Tank 27 wird die Schwerölfraction dem Mischer 4 über die Leitung 5 ganz oder teilweise zugeführt. Die Mittelöl- und Rohbenzinfraktion werden nach bekannten Destillationsmethoden weiterverarbeitet.

Der Kohlerückstand gelangt über die Leitung 11 in den Reaktor 36, wo er mit Luft und Wasser vergast wird. Das im Reaktor 36 hergestellte Gas wird der Konvertierungsanlage 37 ganz oder teilweise zugeführt und dort zu Wasserstoff verarbeitet, der nach Abtrennung des CO_2 im Druckwäscher 38 dem Tank 39 über die Leitung 40 zugeführt wird. Aus dem Teil des Gases, der nicht zu Wasserstoff verarbeitet wird, kann durch Verbrennung

in der Kesselanlage 35 Energie gewonnen werden. Aus der wässrigen Suspension, die aus der Leitung 16 austritt, werden die Feststoffe im Filter 41 abfiltriert und zusammen mit der im Reaktor 36 anfallenden Asche auf einer Deponie abgelagert. Das aus dem Filter 41 austretende Filtrat wird über die Leitung 42 in eine Abwasserreinigungsanlage eingeleitet.

Das Wasser hat folgende kritische Daten:

$$T_k = 374,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

10

$$P_k = 221,3 \text{ bar}$$

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasser-
stoffe aus Kohle, dadurch gekennzeichnet, daß zer-
kleinerte Kohle bei 380 bis 600 °C und 260 bis 450
bar mit Wasser behandelt wird, daß gleichzeitig oder
5 unmittelbar nach der Wasserbehandlung bei gleichem
Druck und gleicher Temperatur in Gegenwart eines
Katalysators eine Hydrierung mit Wasserstoff erfolgt,
daß die Gasphase danach durch Senkung des Drucks und
der Temperatur in ihre Bestandteile zerlegt wird, die
10 in mehreren Fraktionen anfallen, und daß aus dem Kohle-
rückstand Energie und/oder Gas gewonnen wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die zerkleinerte Kohle eine Teilchengröße von
1 µm bis 5 mm hat.
- 15 3) Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß zur Behandlung der Kohle eine
Wassermenge von 100 bis 1000 Gew.-%, bezogen auf
Kohle, verwendet wird.
- 4) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch ge-
20 kennzeichnet, daß zur Hydrierung eine Wasserstoff-
menge von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Kohle, ver-
wendet wird.

- 5) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zerkleinerte Kohle bei gleichzeitiger Durchführung der Wasserbehandlung und der Hydrierung einen Katalysator in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf Kohle, enthält, der im Kohlerückstand verbleibt.
- 6) Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Fe_2O_3 mit sehr kleiner Teilchengröße verwendet wird.
- 7) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei gleichzeitiger Durchführung der Wasserbehandlung und der Hydrierung im Wasser ein Katalysator in einer Menge von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf Wasser, gelöst ist.
- 8) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator NaOH , KOH , Na_4SiO_4 , KBO_2 oder NaBO_2 verwendet wird.
- 9) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Wasserbehandlung der Kohle die Wasserdampfphase von der Kohle abgetrennt, mit Wasserstoff gemischt und über einen Festbettkatalysator geleitet wird.

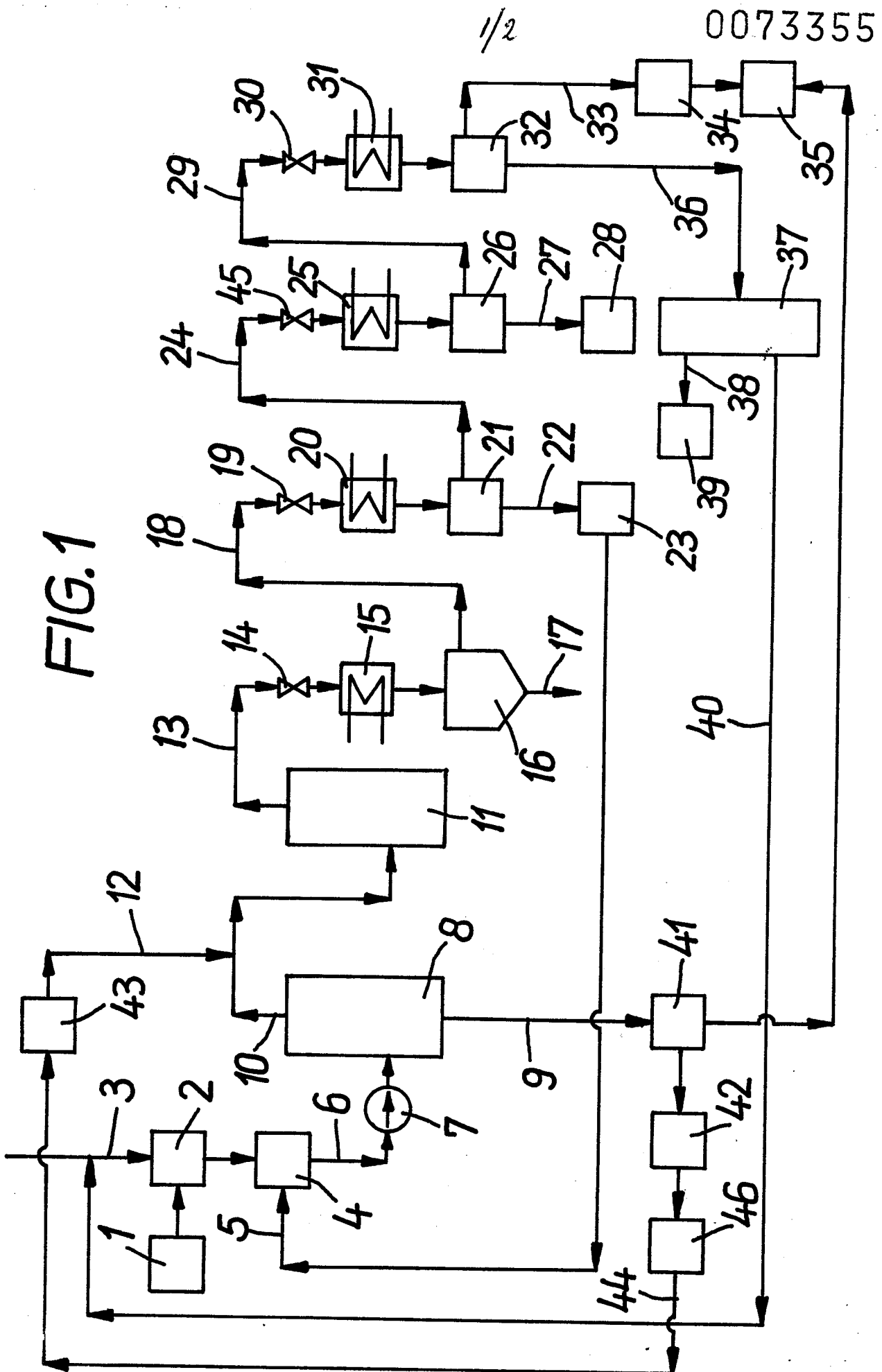
- 10) Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,
daß der Festbettkatalysator aus einer sauren Kom-
ponente und einer Redox-Komponente besteht, wobei
als saure Komponente Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 und/oder
5 Zeolithe und als Redox-Komponente MoO_3 mit CoO
und/oder WO_3 mit NiO verwendet werden.
- 11) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch
gekennzeichnet, daß die Wasserbehandlung und die
Hydrierung in 10 bis 120 Minuten erfolgen.
- 10 12) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch
gekennzeichnet, daß die Gasphase von der Kohle
oder dem Festbettkatalysator abgetrennt wird,
daß ihr Druck auf 230 bis 250 bar gesenkt wird
und daß die dabei in fester Form anfallenden an-
15 organischen Verbindungen in einem Zyklon oder
Filter abgetrennt werden.
- 13) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch
gekennzeichnet, daß aus der von festen anorga-
nischen Verbindungen befreiten Gasphase zunächst
20 durch Senkung ihres Drucks und ihrer Temperatur
auf 140 bis 160 bar bzw. 350°C eine Schweröl-
fraktion, dann durch Senkung ihres Drucks und
ihrer Temperatur auf 2 bis 10 bar bzw. 150 bis
200 $^\circ\text{C}$ eine Mittelölfraction und schließlich
25 durch Senkung ihres Drucks und ihrer Temperatur
auf 1 bar bzw. 25°C eine Wasser-Rohbenzin-Fraktion

abgeschieden wird.

- 5 14) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasser-Rohbenzin-Fraktion durch Dekantieren getrennt und daß das Wasser erneut zur Behandlung der Kohle verwendet wird.
- 10 15) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasphase von der Kohle oder dem Festbettkatalysator abgetrennt wird, daß ihr Druck auf 200 bis 220 bar und ihre Temperatur auf 360 bis 370 °C gesenkt wird und daß dabei die festen anorganischen Verbindungen sowie das Wasser aus der Gasphase ausfallen und als Lösung bzw. Suspension abgetrennt werden.
- 15 16) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß die von den festen anorganischen Verbindungen und dem Wasser befreite Gasphase auf einen Druck von 20 bis 55 bar entspannt und anschließend in einer Rektifizierkolonne bei einer Kopftemperatur von 360 bis 370 °C und einer Sumpftemperatur von 210 bis 335 °C in eine Schweröl-, Mittelöl- und Rohbenzinfraction zerlegt wird.
- 20

- 17) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwerölfraction ganz oder teilweise mit der zerkleinerten Kohle gemischt wird.
- 5 18) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die nach der Abscheidung der festen anorganischen Verbindungen, der flüssigen Kohlenwasserstoffe und des Wassers zurückbleibenden Gase zunächst von H_2S und/oder NH_3 befreit und
10 dann zur Gewinnung von Energie verbrannt werden.

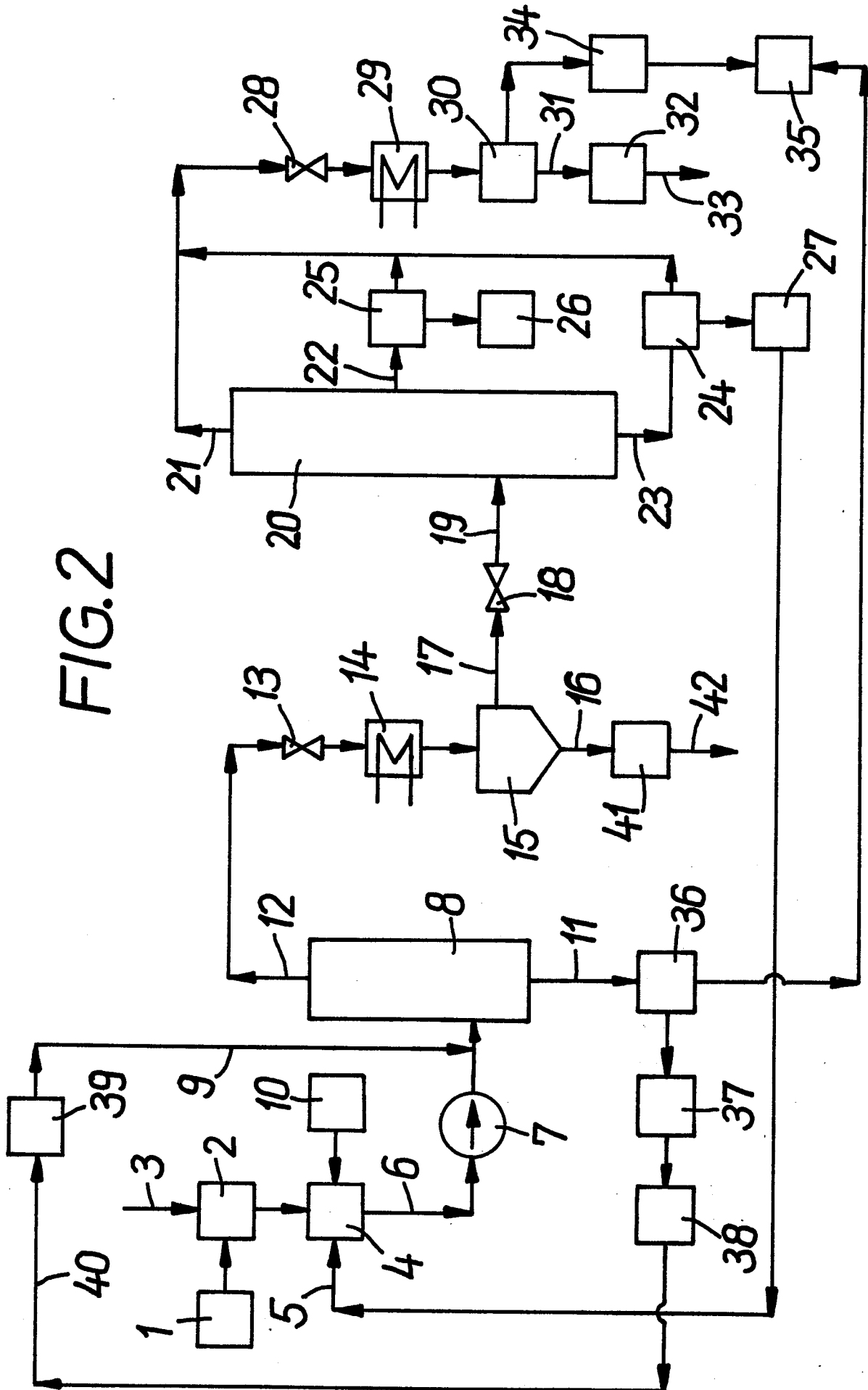
FIG. 1



1/2

0073355

FIG. 2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT 0073355

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 82107035.6														
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)														
A	DE - B2 - 1 768 567 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING CO.) * Ansprüche; Spalte 1, Zeilen 61 - Spalte 2, Zeile 60 * --	1,3-5, 7,13	C 10 G 1/06														
A	DE - A1 - 2 627 325 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) * Ansprüche; Seite 8, 2. Absatz - Seite 14, 1. Absatz * --	1,5-8															
A	DE - A1 - 2 305 738 (TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION) * Ansprüche; Seiten 1-6 * ----	1															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)														
			C 10 G 1/00														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
X	Recherchenort WIEN	Abschlußdatum der Recherche 30-11-1982	Prüfer STÖCKLMAYER														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur																	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																