

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **82109132.9**

⑤① Int. Cl.³: **C 10 G 1/08, C 10 G 1/00**

②② Anmeldetag: **04.10.82**

③③ Priorität: **12.10.81 DE 3140420**

⑦① Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,**
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **20.04.83**
Patentblatt 83/16

⑦② Erfinder: **Recknagel, Joachim, Dr., Tilsiter Strasse 31,**
D-6703 Limburgerhof (DE)
Erfinder: **Schultz, Wilhelm, Am Wehrhaus 9,**
D-6718 Gruenstadt (DE)
Erfinder: **Kuerten, Heribert, Dr., Oelbergstrasse 29,**
D-6730 Neustadt (DE)
Erfinder: **Weber, Georg, Elchenstrasse 67,**
D-6700 Ludwigshafen (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB NL**

⑤④ **Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenwasserstoffölen aus Kohle durch Druckhydrierung in zwei Stufen.**

⑤⑦ Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenwasserstoffölen aus Kohle durch spaltende Druckhydrierung in zwei Stufen. In der ersten Stufe wird gemahlene Kohle zusammen mit fein verteilten Katalysatoren mit Öl-Gemisch angetrieben, der Brei und der Wasserstoff unter Druck von 200 bis 700 bar auf 380 bis 440 °C aufgeheizt, durch einen oder mehrere Reaktionsräume geleitet, hydriert (Sumpfhase), die gasförmigen und flüssigen Reaktionsprodukte in Heißabscheidern von den festen getrennt, durch einen oder mehrere, mit fest angeordneten Hydrier-Katalysatoren versehene Reaktionsräume geleitet und abermals hydriert (Gasphase). Die Verbesserung besteht darin, daß man das behandlungsbedürftige Abwasser aus der Gesamtanlage als Vergasungsmittel für die Herstellung des Hydrierwasserstoffes, durch partielle Oxidation von Kohle und/oder kohle- und bitumenhaltigen Hydrierrückstand, verwendet.

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenwasserstoffölen aus Kohle durch Druckhydrierung in zwei Stufen

Es ist bekannt, Kohle durch Druckhydrierung in der Sumpfphase, in Gegenwart feinverteilter Katalysatoren, in flüssige und gasförmige Produkte überzuführen und diese in der Gasphase oder Gemischphase über fest angeordneten Katalysatoren weiter zu hydrieren. Bei diesem Verfahren wird das Hydriergemisch der ersten Stufe (Sumpfphase) in einem, dem Reaktionsraum nachgeschalteten Heißabscheider in gas- bzw. dampfförmige Produkte, die weiter hydriert werden, und ein flüssiges Schweröl, das Asphalte, Feststoffe, nicht umgewandelte Kohle, die Kohlenasche und den zugegebenen Katalysator enthält, getrennt. Das Schweröl kehrt als Anreibeöl für die Kohle in den Hydrierprozeß zurück.

Die gasförmigen und ein Teil der flüssigen Produkte werden in einem oder mehreren Reaktoren über fest angeordnete Hydrierkatalysatoren weiterhydriert, um den Anteil der leichtflüchtigen Produkte zu erhöhen.

Ein besonderes Problem bei der großtechnischen Durchführung der Kohlehydrierung ist die Beseitigung der Abwässer. Bei der Hydrierung fallen pro to Kohle und Stunde 100 kg eines stark verunreinigten Abwassers an, das nachbehandlungsbedürftig ist. Das Abwasser enthält pro to ca 7,8 kg Phenole sowie C₅- und C₆-Kohlenwasserstoffe und Schwefelwasserstoff.

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenwasserstoffölen aus Kohle durch spaltende Druckhydrierung in zwei Stufen, bei dem man in der ersten Stufe gemahlene Kohle zusammen mit fein verteilten Katalysatoren mit Öl-Gemisch anreibt, den Brei und den Wasserstoff unter Druck von 200 bis 700 bar auf 380 bis 440°C aufheizt und durch einen oder mehrere Re-

Gr/P

aktionsräume leitet und hydriert (Sumpfphase) und die gas-
förmigen und flüssigen Reaktionsprodukte in Heißabscheidern
von den festen trennt und durch einen oder mehrere, mit
fest angeordneten Hydrierkatalysatoren versehene Reaktions-
5 räume leitet und abermals hydriert (Gasphase).

Die Erfindung betrifft ein Verfahren bei dem man das be-
handlungsbedürftige Abwasser aus der Gesamtanlage als Ver-
gasungsmittel für die Herstellung des Hydrierwasserstoffes,
10 durch partielle Oxidation von Kohle und/oder kohle- und
bitumenhaltigen Hydrierrückstand, verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein Ver-
fahren, den Hydrierwasserstoff zumindest teilweise aus
15 dem Prozeßabwasser der Sumpfphase und der Gasphase zu ge-
winnen, indem man diese bei der Wasserstoffherzeugung durch
partielle Oxidation, einsetzt. Aus Kohle und/oder flüssigem
Schweröl, das Asphalte, Feststoffe, nicht umgewandelte
Kohle, die Kohlenasche und den zugegebenen Katalysator ent-
20 hält (Rückstand) kann man z.B. durch autotherme Spaltung
Wasserstoff erzeugen, wobei die schädlichen Komponenten
z.B. Phenol vergast werden.

Auf diese Weise werden die bei der Hydrierung von 200 t/h
Kohle anfallenden 20,15 t/h Prozeßabwasser für die Wasser-
25 stoffgewinnung im Prozeß selbst verwertet und ihre kost-
spielige Reinigung eingespart.

Eine zweckmäßige Ausführungsform besteht darin, daß ein
Teil des behandlungsbedürftigen Abwassers als Quenchmedium
30 bei der partiellen Oxidation in Temperaturbereichen von 1000
bis 1500°C eingesetzt und in prozeßunschädliche Komponenten
umgewandelt wird.

Man kann z.B. in einer Verdampfungseinrichtung bei Drücken
35 zwischen 15 und 90 bar das behandlungsbedürftige Abwasser

in einen flüssigen Anteil, der die behandlungsbedürftige Bestandteile enthält und einen dampfförmigen Anteil zerlegen und den flüssigen Anteil als Vergasungsmittel und den dampfförmigen Anteil als Quenchmedium einsetzen. Man
5 kann aber auch das Abwasser destillativ zerlegen, den Flüssiganteil als Vergasungsmittel für die Kohlevergasung und den dampfförmigen Teil als Vergasungsmittel für die Rückstandsvergasung einsetzen. Man kann als Verdampfungseinrichtung auch den Quenchteil des P.O.-Gen. verwenden
10 oder als Verdampfungseinrichtung eine semipermeable Wand einsetzen. Bei der Herstellung des Hydrierwasserstoffes durch partielle Oxidation von Kohle mit Sauerstoff unter gleichzeitigem Einsatz von Prozeß-Wasser und/oder Wasserdampf aus Prozeßwasser wird das Prozeßwasser aus
15 Sumpf- und Gasphase so behandelt, daß es schadlos an die Umwelt abgegeben werden kann. Bei anderen Verfahren wird z.B. das phenolhaltige Abwasser im Gegenstrom zu einer Schwerbenzinfraktion des Kohleöls geleitet, dabei gehen die niedrigen und damit in Wasser besser löslichen Phenole in
20 das Wasser und die Phenole mit mehr als 8 C-Atomen treten über in die Benzinfraktion. Gleichzeitig erhöht sich der Phenolgehalt im Wasser von 7 bis 8 auf 17 g/l. In einer folgenden Extraktionsstufe kann man mit Butylacetat als Extraktionsmittel das Wasser von Phenol befreien.
25
In nachgeschalteten Rektifikationskolonnen wird das Extraktionsmittel zurückgewonnen und die verschiedenen Phenole destillativ getrennt. Das Abwasser enthält jetzt noch NH_3 und CO_2 , die chemisch gebunden sind. Bei höheren Temperaturen ($>120^\circ\text{C}$) können die chemische Bindung gespalten und
30 CO_2 sowie NH_3 über Kopf in einer Kolonne abgetrieben werden. NH_3 ist ein Wertprodukt. Das Abwasser aus der NH_3 -Kolonne enthält kleine Mengen an Phenolen ($>200 \text{ mg/l}$). Der Phenolabbau kann in einer biologischen Kläranlage erfolgen und
35 das Wasser von dort in den Vorfluter fließen.

Dieses Verfahren zur Aufarbeitung des Kaltabscheider-Abwassers wird dann angewendet, wenn Phenole und/oder NH_3 als Wertprodukte gelten können. Nachteilig ist, daß ein weiterer Phenolabbau nur durch eine biologische Kläranlage
5 möglich ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt ein Verfahren zugrunde, bei dem der Einsatz einer biologischen Kläranlage für das Prozeßwasser nicht erforderlich ist.

10

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, das Prozeßwasser aus der Sumpfphase und der Gasphase zusammenzuführen und in einer Verdampfungseinrichtung bei Temperaturen zwischen 200 bis 300°C bei
15 einem Druck zwischen 40 und 80 bar so in einen flüssigen und einen dampfförmigen Anteil zu zerlegen, daß der Flüssiganteil zur Suspendierung der durch partielle Oxidation zu vergasenden Kohle eingesetzt werden kann und der dampfförmige Anteil an Stellen des p.O.-Generators zugegeben wird,
20 die im Temperaturbereich zwischen 1000 und 1400°C liegen, wobei der dampfförmige Anteil auch an den benannten Stellen des Rückstandsvergasers zugegeben werden kann.

Eine weitere Ausführungsform besteht darin, das Prozeßwasser aus der Sumpfphase und der Gasphase in den Quenchteil der Generatoren zu leiten und daraus die erforderliche Menge an Suspensionswasser abzuziehen.
25

In einer anderen Ausführungsform wird das Prozeßwasser aus der Sumpf- und Gasphase ganz oder teilweise in einem Trennapparat mit semipermeablen Wänden eingedickt, wobei die eingedickte Wassermenge genau dem Anteil entspricht, der als Suspensionswasser benötigt wird.
30

35

Bei allen Ausführungsformen ergibt sich, daß sich die Phenole ganz oder mit einem Anteil größer 90 % in dem für die Kohlevergasung erforderlichen Anmischwasser anreichern und bei den Temperaturen, wie sie bei der parti-

5 ellen Oxidation vorliegen in Komponenten zerlegt werden, die keiner besonderen Nachbehandlung bedürfen.

10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenwasserstoffölen aus Kohle durch spaltende Druckhydrierung in zwei Stufen, wobei man in der ersten Stufe gemahlene Kohle zusammen mit fein verteilten Katalysatoren mit Öl-Gemisch anreibt, den Brei und den Wasserstoff unter Druck von 200 bis 700 bar auf 380 bis 440°C aufheizt und durch einen oder mehrere Reaktionsräume leitet und hydriert (Sumpphase) und die gasförmigen und flüssigen Reaktionsprodukte in Heißabscheidern von den festen trennt und durch einen oder mehrere, mit fest angeordneten Hydrier-Katalysatoren versehene Reaktionsräume leitet und abermals hydriert (Gasphase), dadurch gekennzeichnet, daß man das behandlungsbedürftige Abwasser aus der Gesamtanlage als Vergasungsmittel für die Herstellung des Hydrierwasserstoffes, durch partielle Oxidation von Kohle und/oder Kohle- und bitumenhaltigen Hydrierrückstand, verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des behandlungsbedürftigen Abwassers als Quenchmedium bei der partiellen Oxidation in Temperaturbereichen von 1000 bis 1500°C eingesetzt und in prozeßunschädliche Komponenten umgewandelt wird.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer Verdampfungseinrichtung bei Drücken zwischen 15 und 90 bar das behandlungsbedürftige Abwasser in einen flüssigen Anteil, der die behandlungsbedürftigen Bestandteile enthält und einen dampfförmigen Anteil zerlegt und den flüssigen Anteil als Vergasungsmittel und den dampfförmigen Anteil als Quenchmedium einsetzt.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Abwasser zerlegt, den Flüssiganteil als Vergasungsmittel für die Kohlevergasung und den dampfförmigen Teil als Vergasungsmittel für die Rückstandsvergasung einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verdampfungseinrichtung den Quenchteil des Generators verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle einer Verdampfungseinrichtung eine semi-permeable Wand eingesetzt wird. *2*