

19



**Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 083 670**  
**A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 82100048.6

51

Int. Cl.<sup>3</sup>: C 10 G 1/06

22

Anmeldetag: 07.01.82

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.07.83 Patentblatt 83/29

84

Benannte Vertragsstaaten:  
BE FR GB IT NL

71

Anmelder: RUHRKOHLE AKTIENGESELLSCHAFT  
Rellinghauser Strasse 1 Postfach 10 32 62  
D-4300 Essen 1(DE)

72

Erfinder: Langhoff, Josef, Dr. rer.nat.  
Kleinbergerhof 10  
D-4220 Dinslaken(DE)

72

Erfinder: Wolowski, Eckard, Dr.-Ing.  
Knappenstrasse 6  
D-4330 Mülheim(DE)

72

Erfinder: Tamm, Hans-F., Dipl.-Ing.  
Hohenzollernstrasse 18  
D-4350 Recklinghausen(DE)

54 Verfahren zur Beseitigung teersäurehaltiger Prozessabwässer.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beseitigung teersäurehaltiger Prozeßabwässer aus der Hydrierung von Kohle. Dazu werden die teersäurehaltigen Prozeßabwässer aus den verschiedenen Stufen der Destillation und Reinigung der festen, flüssigen und gasförmigen Hydrierprodukte zum Anmischen einer Slurry aus Wasser und Kohle bzw. aus Wasser und den festen Rückständen der Vakuumdestillation verwendet, die das Ausgangsmaterial für eine autotherme Vergasung unter Druck bei Temperaturen größer/gleich 1400 °C zur Erzeugung von Wasserstoff für den Hydrierprozeß darstellt. Die Endprodukte einer derartigen Vergasung nach der Konvertierung des primär erzeugten Synthesegases sind neben Wasserstoff und Kohlendioxid Schlacke und Prozeßabwässer, die mit geringem Aufwand neutralisiert und in das öffentliche Wassernetz abgegeben werden können.

EP 0 083 670 A1

Verfahren zur Beseitigung teersäurehaltiger  
Prozeßabwässer

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beseitigung teersäurehaltiger Prozeßabwässer aus der Hydrierung von Kohle.

- 5 Unter der Kohle-Hydrierung wird üblicherweise die Anlagerung von molekularem Wasserstoff an Kohle unter Druck und unter spaltenden Bedingungen verstanden, wobei im allgemeinen Katalysatoren anwesend sind.
- 10 Bei der Hydrierung der Kohle wird ein Teil des in der Kohle enthaltenen Sauerstoffs zu Teersäuren, d.h. zu Phenolen, Cresolen und Xylenolen umgesetzt. In den den Hydrierreaktoren nachgespaltenen Abscheidern fallen Prozeßabwässer an. Die sehr gut wasserlöslichen
- 15 Phenole, Cresole und Xylenole gehen in diese aus Quench- und Reaktionswasser bestehende wässrige Phase über.
- 20 Eine weitere Menge teersäurehaltigen Abwassers fällt in der unter Zugabe von Wasserdampf (Strippdampf) durchgeführten atmosphärischen Destillation des in der Hydrierung gewonnenen Kohleöls an.
- 25 Die Prozeßabwässer können wegen des Teersäuregehaltes und auch infolge eines schädlichen Schwefelwasserstoff- und Ammoniak-Gehaltes aus Umweltschutzgründen nicht ohne weiteres in öffentliche Gewässer abgegeben werden.

Deshalb war es bisher erforderlich, die Prozeßabwässer nach Abtrennung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak einer Phenolgewinnungsanlage mit nachgeschalteter Abwasserbehandlung zuzuführen. Erst das  
5 so gereinigte Abwasser kann mit einem geringen Restgehalt an Phenolen abgeleitet werden. Diese Art der Aufbereitung der Prozeßabwässer erfordert einen erheblichen apparativen und energetischen Aufwand, der um so größer wird, je größer die zu reinigende  
10 Wassermenge ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Aufbereitung der Prozeßabwässer zu verbessern. Nach  
15 der Erfindung wird das dadurch erreicht, daß die Prozeßabwässer einem Kohlenstoffvergasungsprozeß zugeführt werden. Bei der Kohlenstoffvergasung ist Wasser oder Dampf Prozeßmittel. Nach der Erfindung werden also die Abwässer dem Prozeßmittel Wasser  
20 oder Dampf beigemischt und/oder als Substitut für Frischwasser und Frischdampf eingesetzt. Das ist insbesondere dann von Vorteil, wenn der Kohlenstoff in Form einer Kohleflüssigkeits-Suspension (Kohle/Wasser-Slurry) bzw. Hydrierrückständen in den Vergasungsreaktor gepumpt wird.

25 Die Kohlenstoffvergasungsanlage, der die Prozeßabwässer aus der Hydrierung zugeführt werden, steht vorzugsweise im Verbund mit der Hydrieranlage in der die Prozeßabwässer angefallen sind. In diesem  
30 Verbund liefert die Vergasungsanlage den für die Hydrierung erforderlichen Wasserstoff. Nachfolgend ist ein Beispiel der Erfindung anhand eines Verfahrensschemas nach Figur 1 erläutert.

Im Ausführungsbeispiel ist eine Gasflammkohle aus dem Ruhrgebiet Einsatzgut für eine Kohleverflüssigungs-Anlage mit einem Durchsatz von 5 000 t (waf) Kohle/Tag.

5 In einem ersten Verfahrensschritt wird die Kohle aufbereitet, d.h. sie wird getrocknet und gemahlen.

Die so vorbehandelte Kohle wird in einem zweiten Verfahrensschritt<sup>1</sup> angemaischt. Zur Anmaischung<sup>1</sup>  
10 der Kohle wird Öl aus dem Hydriervorgang rückgeführt, d.h. es wird mit im Kreislauf geführtem Öl angemaischt. Das bei der Anmaischung<sup>1</sup> beigemengte Öl wird als Anreibeöl bezeichnet. Das Anreibeöl dient als Lösungsmittel, in dem es in der Lage ist, einge-  
15 bundenen Wasserstoff an die Kohle abzugeben. Das führt zu beginnender Verflüssigung, die auch als Anhydrieren oder Quellen bezeichnet werden kann. Das Lösungsmittel erleichtert auch die eigentliche Hydrie-  
20 rung<sup>2</sup> der Kohle, die unter Zugabe von freiem Wasserstoff erfolgt. Dieser Wasserstoff stammt aus einer Vergasungsanlage, die nachfolgend noch erläutert wird. Der Hydrierstufe<sup>2</sup> sind verschiedene Abscheider nachgeordnet. In den Abscheidern werden die gasförmigen, flüssigen und feststoffhaltigen Phasen voneinander  
25 getrennt.

Ein erster Abscheidungsvorgang 3 findet durch Abkühlen und Quensen mit Frischwasser statt. Dabei trennt sich die gasförmige Phase ab und es scheiden sich  
30 flüssige Produkte aus dem Gas aus. Ferner gehen die bei der Hydrierung<sup>2</sup> aus dem in der Kohle enthaltenen Sauerstoff entstandenen Teersäuren z.T. hier in die aus Quensch- und Reaktionswasser bestehende wässrige Phase über.

Neben der wässrigen Phase fallen bei der Abscheidung<sup>3</sup> Flüssigprodukte, Gas und feststoffhaltiger Rückstand an. Das anfallende Gas wird teilweise als Kreislaufgas in die Hydrierung 2 zurückgeführt. Der übrige  
5 Teil des anfallenden Gases wird einer Gaswäsche 4 zugeführt, aus der es in eine Tieftemperatur-Zerlegung 5 eintritt. In dieser Verfahrensstufe entstehen Heizgas, SNG, LPG und H<sub>2</sub>. Der Wasserstoff wird gleichfalls der Hydrierung 2 zugeführt.

10

Die bei der Abscheidung 3 anfallenden Flüssigprodukte werden atmosphärisch unter Zugabe von Stripddampf destilliert. In der atmosphärischen Destillation 6 entsteht bei der Abkühlung wiederum eine Wasserphase,  
15 die Teersäuren enthält. Hauptprodukt der atmosphärischen Destillation 6 sind jedoch Leichtöl und Mittelöl, die in einem Verfahrensschritt 7 einer hydrierenden Stabilisierung unterworfen werden. Neben diesen Produkten fällt Gas an, das über die Gaswäsche 4 in die Tieftem-  
20 peratur-Zerlegung 5 gelangt. Das aus der Destillation 6 stammende Gas wird dabei in gleicher Weise wie das aus der Abscheidung 3 stammende Gas aufgearbeitet.

Schließlich fällt noch Lösungsmittel für die Anmai-  
25 schung 1 in der atmosphärischen Destillation 6 an.

Der in der Quenschung 3 anfallende feststoffhaltige Rückstand wird in einer Vakuumdestillation 8 getoppt. Dabei entsteht einerseits Lösungsmittel für die An-  
30 maischung 1 und andererseits ein Vakuumrückstand.

Der Vakuumrückstand aus der Destillation 8 wird in einer Rückstandsvergasung 9 nach dem Texaco-Ver-  
gasungsverfahren vergast. Der hochschmelzende Rück-  
stand kann bis zu 50 % Feststoff enthalten. Mit der  
5 Rückstandsvergasung 9 ist nach der Erfindung im  
Unterschied zu einer sonst in Betracht kommenden  
Abwasseraufbereitung durch Ammoniakgewinnung 10 mit  
nachgeschalteter Phenolgewinnung 11, biologischer  
Aufbereitung und Einleitung in öffentliche Gewässer  
10 zugleich eine besondere gestrichelt dargestellte  
Abwasserverwendung verbunden. Die Abwasserverwendung  
in der Vergasung dient der Teersäurebeseitigung,  
ohne den sonst nach nötigem erheblichem apparativem  
und energetischem Aufwand der Reinigungsstufe.

15

Nach der Erfindung werden die in der Abscheidung  
und Quenchung 3 und in der Destillation 6 anfallen-  
den Porzeßabwässer wahlweise der Rückstandsvergasung 9  
und/oder einer Kohlevergasung 12 mit vorgeschalteter  
20 Suspensionsherstellung 13 zugeführt. Die Kohlevergasung  
12 dient zur Erzeugung des für die Hydrierung 2 und  
die stabilisierende Hydrierung 7 benötigten Wasser-  
stoffes, der zusätzlich zu dem Wasserstoff aus dem  
Kreislaufgas der Tieftemperatur-Zerlegung und der  
25 Rückstandsvergasung ggfs. erforderlich ist. Die Ver-  
gasung 12 ist wie die Rückstandsvergasung 9 eine  
Vergasung nach dem Texaco-Verfahren. Es handelt sich  
um eine autotherme Vergasung unter Druck. Bei dieser  
Vergasung wird vorzerkleinertes Einsatzgut mit einer  
30 Körnung unter 0,1 mm mit Wasser zu einem stabilen,  
pumpfähigen Brei vermischt, der ca. 55 - 50 % Fest-  
stoffe enthält.



Diese Suspension wird einem Brenner am Kopf des Reaktors zugeführt und senkrecht im Fallstrom im Reaktor unter erhöhtem Druck unter Anwesenheit von Dampf und Zuführung von Sauerstoff vergast.

- 5 Die Reaktion mit Sauerstoff ergibt Temperaturen von ca. 1400 °C. Die Asche fällt flüssig an. Es entsteht Synthesegas, das bei einem Kohlenstoffumsatz von ca. 95 % etwa folgende Gas-Analyse hat:

10	CO <sub>2</sub>	15 - 20 %
	CO	45 - 55 %
	H <sub>2</sub>	30 - 40 %
	CH <sub>4</sub>	ca. 1 %

- 15 Das Texaco-Verfahren ist wesentlich durch die Erzeugung der pumpfähigen Slurry gekennzeichnet, die einen Eintrag der Kohle bzw. Hydrierrückstände mit Hilfe einer Pumpe erlaubt.

- 20 Für die Herstellung der Slurry wäre an sich Frischwasser erforderlich, das nach der Erfindung durch das Abwasser aus der Abscheidung und der Quenschung 3 und der Destillation 6 ersetzt wird. Die durch das Abwasser zu ersetzende Frischwasser-Zuführung ist  
25 bei der Suspensions-Herstellung 13 strichpunktiert dargestellt und entspricht der gleichfalls strichpunktiert dargestellten Wasserdampfzuführung bei der Rückstandsvergasung 9. Die Abwasserzuführung zur Rückstandsvergasung 9 und zur Suspensions-Herstellung  
30 13 ist jeweils gestrichelt dargestellt.

Im einzelnen ergeben sich bei einem Durchsatz von 5 000 t Gasflammkohle/Tag entsprechend einer Stundenleistung von ca. 208 t/h in der Hydrierung ca. 63 t/h Wasser mit einem Teersäuregehalt von ca. 7,4 g/dm<sup>3</sup>. In der atmosphärischen Destillation fallen ca. 4,4 t/h Wasser mit einem Teersäuregehalt von ca. 1,58 g/dm<sup>3</sup> an.

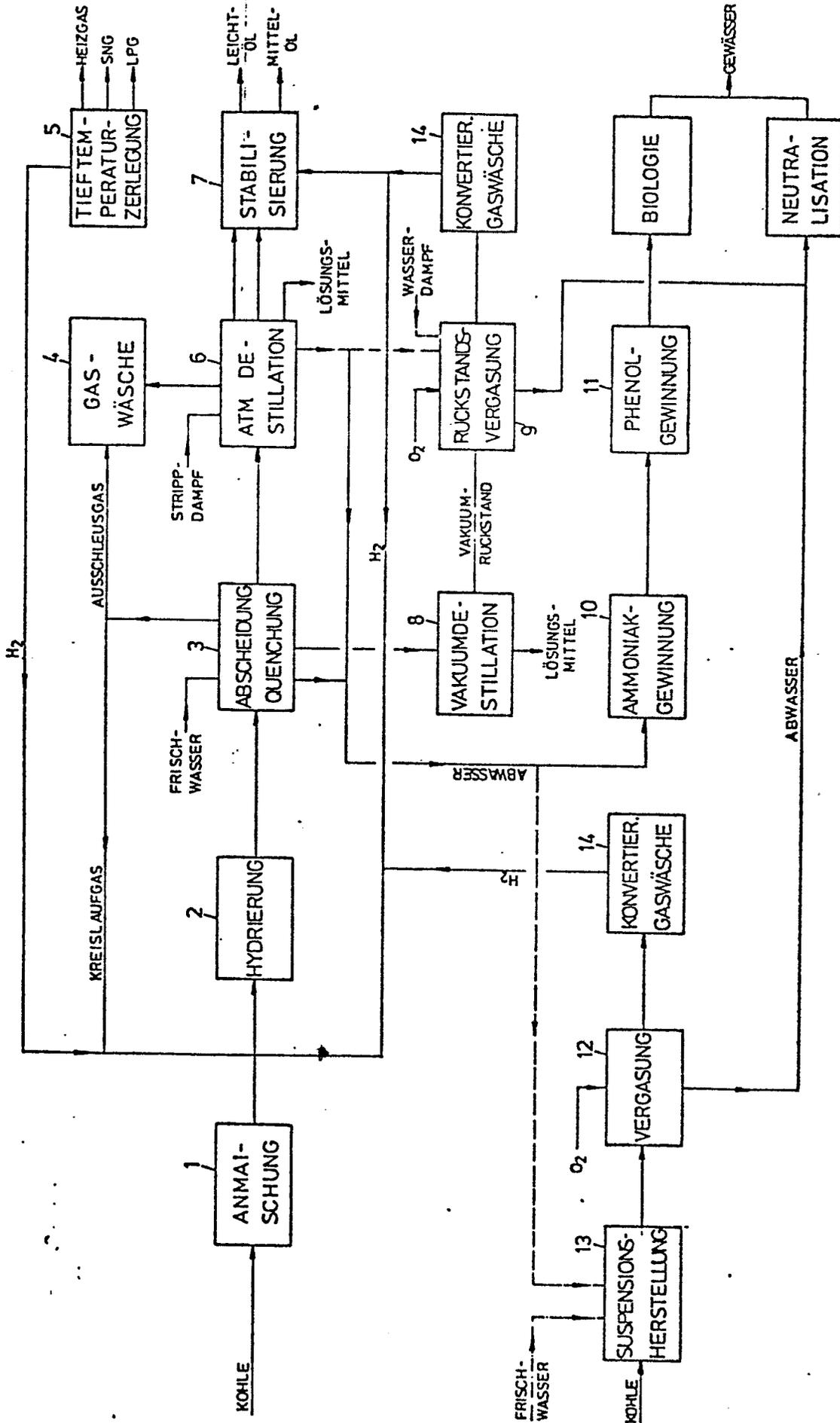
Die in der Vakuum-Destillation sich ergebende Rückstandsmenge beträgt ca. 74,2 t/h mit einem Feststoffgehalt von ca. 40 %. Zur Vergasung dieser Rückstandsmenge ist eine Dampfzugabe von ca. 28,9 t/h notwendig. Es besteht ein Wasserstoff-Defizit, das durch die Vergasung von ca. 14,4 t/h Kohle gedeckt wird. Für die Anmischung dieser Kohlemenge ist der Einsatz von 9,6 t/h Wasser notwendig. Durch die Verwendung der oben aufgeführten Prozeßabwässer für die Vergasung verringert sich die in den Abwasseraufbereitungsstufen durchzusetzende Wassermenge von 67,4 t/h auf 28,9 t/h. Gleichzeitig verringert sich der für die Abwasserbeseitigung sonst erforderliche erhebliche apparative und energetische Aufwand entsprechend.

Der Wasserstoff wird aus dem Synthesegas jeweils unter nachgeschalteter Konvertierung und Gaswäsche 14 gewonnen und der Hydrierung 2 bzw. der Stabilisierung 7 zugeführt.

Aus der Vergasung fällt lediglich Abwasser an, das unter geringfügiger Neutralisation in öffentliche Gewässer eingeleitet werden kann.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Beseitigung teersäurehaltiger  
Prozeßabwässer aus der Hydrierung von Kohle,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Abwässer  
einem Kohlenstoffvergasungsprozeß zugeführt  
5 werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Abwässer zur Aufbereitung  
einer pumpfähigen Kohle/Flüssigkeits-Suspen-  
sion verwendet werden.  
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch  
gekennzeichnet, daß aus dem entstandenen  
Gas unter Konvertierung Wasserstoff für  
15 die Hydrierung gewonnen wird.



FIGUR 1



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )
X,Y	AU-B- 466 181 (TEXACO DEVELOPMENT) *Seite 16, Zeile 18 - Seite 17, Zeile 13; Seite 18, Zeile 26 - Seite 19, Zeile 14; Seite 20, Zeilen 3-17; Beispiel II; Figur 2; Ansprüche 1,5*	1-3	C 10 G 1/06
Y	US-A-4 211 540 (DAVID NETZER) *Insgesamt*	1-3	
A	US-A-3 617 471 (WARREN SCHLINGER et al.) *Spalte 3, Zeilen 17-35; Spalte 5, Zeile 71 - Spalte 6, Zeile 6; Anspruch 4*	1	
A	ER-A- 852 043 (INT. HYDROGENATION PATENTS COMP.)		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )
			C 10 G 1/00 C 10 J 3/00 C 07 C 1/00 C 02 F 11/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04-09-1982	Prüfer HOFER H.R.P.
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		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			