

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **84105177.4**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 G 1/06**

⑱ Anmeldetag: **08.05.84**

⑳ Priorität: **24.06.83 DE 3322784**

⑦① Anmelder: **RUHRKOHLE AKTIENGESELLSCHAFT**
Rellinghauser Strasse 1 Postfach 10 32 62
D-4300 Essen 1(DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.01.85 Patentblatt 85/1

⑦② Erfinder: **Wolowski, Eckard, Dr.-Ing.**
Papenstrasse 6
D-4330 Mülheim(DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

⑦② Erfinder: **Tamm, Hans-Friedrich, Dipl.-Ing.**
Hohenzollernstrasse 18
D-4350 Recklinghausen(DE)

⑤④ **Verfahren zur Behandlung von Prozessabwässern und Abwässern bei der Hydrierung von Kohle.**

⑤⑦ Nach der Erfindung wird der Prozeßwasserbedarf und der Wasseranfall bei der Hydrierung von Kohle durch Verwendung der anfallenden Abwässer als Quenchwasser in den zum Kaltabscheider führenden Rohrleitungen verringert.

Verfahren zur Behandlung von Prozeßwässern
und Abwässern bei der Hydrierung von Kohle

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Prozeßwässern und Abwässern bei der Hydrierung von Kohle.

5 Unter der Kohlehydrierung wird üblicherweise die Anlagerung von molekularem Wasserstoff an Kohle unter Druck und unter spaltenden Bedingungen verstanden, wobei im allgemeinen Katalysatoren anwesend sind.

10 In der Kohle enthaltener Sauerstoff wird bei der Hydrierung zum Teil in Teersäuren, d.h. Phenole, Cresole und Xylenole umgewandelt. Ein weiterer Sauerstoffanteil führt zur Bildung von Reaktionswasser.

15 Der Hydrierung nachgeschaltet sind Abscheider, in denen die Hydrierprodukte aufgetrennt werden. Im sogenannten Kaltabscheider erfolgt die Separierung von KOHLEÖL und wässriger Phase.

20 Um in den dem Kaltabscheider vorgeschalteten Rohrleitungen Verstopfungen durch Ansatzungen zu vermeiden, wird Quenchwasser eingespritzt. Dieses bildet zusammen mit dem Reaktionswasser im Kaltabscheider die vorgenannte wässrige Phase.

25 Bei den Teersäuren handelt es sich um sehr gut wasserlösliche Produkte. Ein Teil von ihnen geht in das Reaktions- und Quenchwasser über.

30 Weitere Mengen teersäurehaltiger Abwässer fallen in der unter Zugabe von Wasserdampf durchgeführten atmosphärischen Destillation des in der Hydrierung gewonnenen Kohleöls sowie im Kondensat der Treibdampfstrahler der Vakuumdestillation des Hydrierrückstandes an.

Die aufgeführten Abwässer können wegen des Teersäuregehaltes und des weiterhin in ihnen enthaltenen Schwefelwasserstoffs und Ammoniaks aus Umweltschutzgründen nicht in öffentliche Gewässer abgegeben werden. Stand der Technik ist, sie nach Ab-
5 trennung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak einer Phenolgewinnungsanlage mit einer nachgeschalteten Abwasserbehandlung zuzuführen. Das so gereinigte Abwasser kann dann mit einem verbliebenen zulässigen Restgehalt an Phenolen abgeleitet werden.

10 Ein älter Vorschlag (DE - 30 36 259 A 1 sieht zur Lösung der Abwässerprobleme eine Verwendung der teersäurehaltigen Wässer in einer mit der Hydrieranlage verbundenen Texaco-Vergaser-Anlage vor. Die Texaco-Anlage dient der Erzeugung von Wasserstoff aus Vakuumrückstand bzw. Kohle, wobei der Vakuumrück-
15 stand bzw. die Kohle in einer Wassersuspension in den Reaktor eingetragen wird. Die Suspension entsteht aus den teersäurehaltigen Wässern. Die damit gegebene Entsorgungsmöglichkeit erfordert keine Zwischenschaltung von Reinigungsstufen für die Wässer.

20
Dort, wo keine Texaco-Vergaser-Anlage vorgesehen ist, ist man bisher weiter auf die oben beschriebene Aufbereitung der Prozeßabwässer angewiesen. Das erfordert einen erheblichen apparativen und energetischen Aufwand, der umso größer wird, je größer
25 die zu reinigende Wassermenge ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, in derartigen Fällen die Behandlung der Prozeßwässer und Abwässer zu vereinfachen. Nach der Erfindung wird das dadurch erreicht, daß die
30 teersäurehaltigen Abwässer der atmosphärischen Destillation und/oder der Vakuumdestillation als Quenchwasser zu verwenden und damit die notwendige, zuzuführende entmineralisierte Wassermenge zu verringern. Gleichzeitig wird die anfallende Gesamtabwassermenge
35 der Hydrieranlage um den rückgeführten Betrag vermindert. Verbunden damit ist schließlich eine Erhöhung der ausgebrachten Kohleölmenge durch Verringerung der in die wässrigen Phase übergehenden

Teersäuremenge als Folge der bereits im Rückführwasser enthaltenen Teersäure-Anfangskonzentration.

In der Zeichnung ist die erfindungsgemäße Verfahrensweise
5 in Form eines Fließschemas schematisch dargestellt.

Getrocknete Kohle wird mit Lösungsmittel in einer Anmischung 1 angemischt und unter Zugabe von Wasserstoff in einem Reaktor 2 hydriert. In einem dem Hydrierreaktor 1
10 nachgeschalteten Heißabscheider erfolgt eine Trennung der Reaktionsprodukte. Im Heißabscheider 3 werden Gase und Dämpfe über Kopf abgezogen; aus dem Sumpf wird eine - die Feststoffe enthaltene Flüssigphase - in die Vakuumdestillation 4 abgeführt.

15 Das Kopfprodukt des Heißabscheiders 3 wird nach Abkühlung einem nachgeschalteten Kaltabscheider 5 zugeleitet. Zusammen mit dem Kohleöl fällt hier als flüssige Phase Wasser an, das teilweise aus dem in der Kohle chemisch gebundenem
20 Sauerstoff gebildet wird, zu einem anderen Teil aus Einspritzwasser (Quenchwasser) besteht. Dieses Quenchwasser wird in die Dampfphase hinter dem Heißabscheider 3 eingespritzt, um Verstopfungen durch auskristallisierende Ammoniumsalze zu vermeiden.

25 Das Wasser enthält einen Teil der Teersäuren (Phenole, Cresole, Xylenole), die ebenfalls in der Hydrierung aus dem in der Kohle enthaltenem Sauerstoff gebildet werden.

30 Das gewonnene Kohleöl wird atmosphärisch unter Zugabe von Stripddampf in einer atmosphärischen Destillation 6 destilliert. Die bei der Abkühlung des Kopfproduktes entstehende Wasserphase enthält wiederum Teersäuren. Leicht- und Mittelöl der atm. Destillation 6 werden einer hydrierenden Stabi-
35 lisierung 7 unterworfen.

Die über Kopf abgehende Gasphase des Kaltabscheiders 5 wird nach einer unter Prozeßdruck vollzogenen Ölwäsche in rückgeführtes Kreislauf- und Ausschleusgas aufgeteilt. Das Ausschleusgas wird in einer Gaswäsche 8 gereinigt und
 5 in einer Tieftemperaturzerlegungsanlage 9 in Wasserstoff, Heizgas, SNG und LPG zerlegt.

Der feststoffhaltige Rückstand des Heißabscheiders 3 wird in der Vakuumdestillation 4 getoppt. Das dabei gewonnene
 10 Schweröl wird zusammen mit Schwer- und Mittelöl aus der atm. Destillation als Lösungsmittel in die Anmischung 1 zurückgefahren. Zur Vakuumerzeugung werden Dampfstrahler eingesetzt. Im Kondensat des dabei verwendeten Treibdampfes
 sind Teersäureanteile enthalten.

15

Aus dem Rückstand der Vakuumdestillation 4 wird in einer Vergasungsstufe 10 Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) bzw. in einer Kon-
 vertierung und Gaswäsche 11 Hydrierwasserstoff gewonnen.

20 Reicht der über Kreislaufgas, Tieftemperaturzerlegung 9 und Rückstandsvergasung 10 rückgeführte Wasserstoff für Hydrierung und Stabilisierung nicht aus, wird über eine zusätzliche Kohlevergasung 12 mit nachgeschalteter Konver-
 tierung und Gasreinigung 13 das Defizit gedeckt.

25

Die erfindungsgemäße Rückführung der teersäurehaltigen Ab-
 wässer der Destillation zum Einspritzwasserstrom nach dem Heißabscheider 3 ist gestrichelt dargestellt. Die Rückfüh-
 rung erfolgt sowohl aus der atm. Destillation 6 als auch
 30 aus der Vakkumdestillation 4. Nachfolgend ist ein Zahlen-
 beispiel für die dadurch entstehende Verringerung der Ab-
 wässer gegeben.

Beispiel

In einer Kohleverflüssigungsanlage zur Hydrierung einer im Ruhrgebiet geförderten Gasflamkohle mit einem Durchsatz von 152 t (waf) Kohle/d, entsprechend einer Stundenleistung von ca. 6,3 t/h, wurden folgende Abwassermengen und Konzentrationen gemessen:

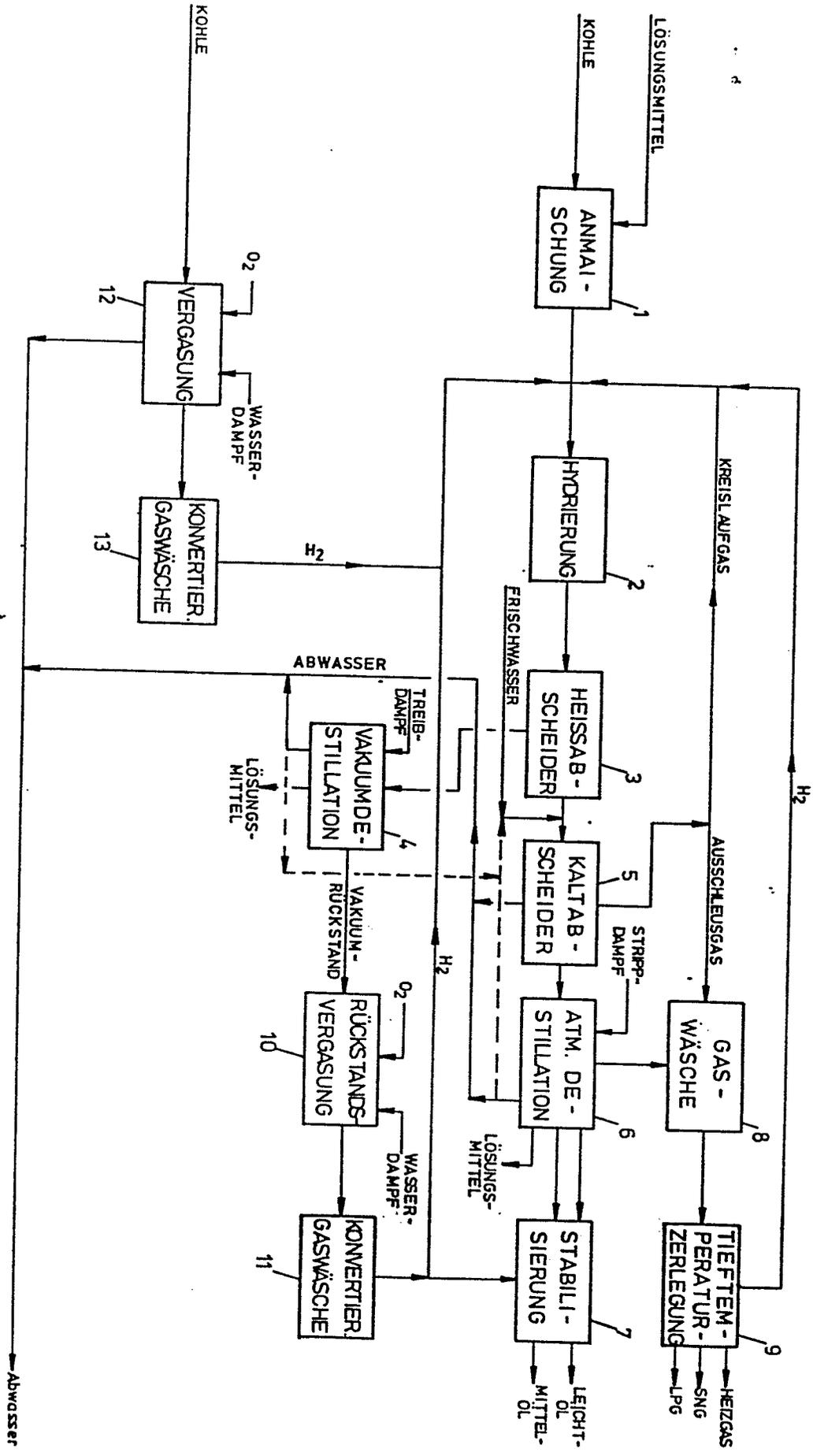
	Menge t/d	Teersäuregehalt g/l
Hydrierung	45,7	9,7
10 Atm. Destillation	7,8	16,5
Vakuumdestillation	22,6	1,3
Gesamtabwasser	76,1	7,9

- 15 Das in der Hydrierung anfallende Wasser setzt sich dabei aus der Restfeuchte der Kohle, dem Einspritz- und Bildungswasser zusammen. Die Einspritzwassermenge beträgt dabei 34,8 t/d, d.h. die Abwässer der Destillationen 30,4 t/d können diesen Wasserbedarf angenähert decken.
- 20 Um diesen Wert wird vorteilhafterweise der Anfall der teersäurehaltigen Abwässer geringer. Statt 76,1 t/d fallen nur noch 45,7 t/d an.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Behandlung von Prozeßwässern und Abwässern
in einer Kohlehydrierungs-Anlage mit nachgeschaltetem
Kaltabscheider, in dessen Zuführungsleitungen Quenchwas-
ser zur Vermeidung von Ansalzungen eingespritzt wird,
5 g e k e n n z e i c h n e t d u r c h d i e V e r w e n d u n g d e r i n
der Kohlehydrieranlage anfallenden teersäurehaltigen Ab-
wässern als Quenchwasser.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h -
10 n e t , d a ß d i e A b w ä s s e r a u s d e r a t m . D e s t i l l a t i o n (6)
und der Vakuumdestillation (4) als Quenchwasser verwendet
werden.



Abwasser