

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

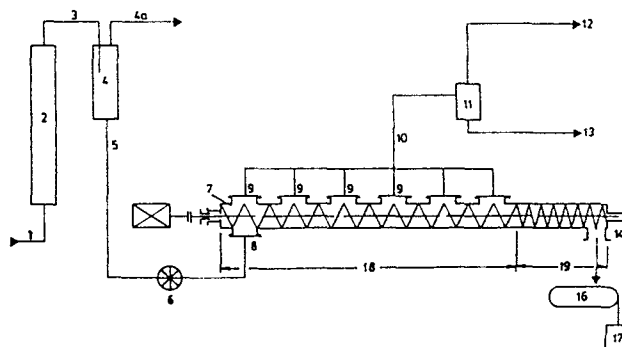
0 138 215
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(21) Anmeldenummer: **84112308.6**(51) Int. Cl.⁴: **C 10 G 1/06**(22) Anmeldetag: **12.10.84**(30) Priorität: **15.10.83 DE 3337624**(71) Anmelder: **VEBA OEL Entwicklungs-Gesellschaft mbH,**
Alexander-von-Humboldt-Strasse,
D-4650 Gelsenkirchen 2 (DE)(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **24.04.85**
Patentblatt 85/17(72) Erfinder: **Winckler, Lothar, Ing. grad., Mörikestrasse 2,**
D-4390 Gladbeck (DE)
Erfinder: **Fuhrmann, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.,**
Everskamp 49, D-4270 Dorsten (DE)
Erfinder: **Graeser, Ulrich, Dr. Dipl.-Ing.,**
Friedrich-Ludwig-Jahn-Strasse 5, D-4358 Haltern (DE)
Erfinder: **Wenning, Peter, Dipl.-Ing., Hoonkesweg 14,**
D-4270 Dorsten-Rhade (DE)(84) Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB**(74) Vertreter: **Krug, Joachim, Dr.,**
Alexander-von-Humboldt-Strasse,
D-4650 Gelsenkirchen-Hassel (DE)(54) **Verfahren zur Aufarbeitung von Rückständen bei der Kohlehydrierung.**

(57) Bei diesem Verfahren zur Aufarbeitung von Rückständen der Kohlehydrierung durch Vakuumdestillation erfolgt die Destillation bei Drücken von 0,01 bis 0,6 bar.

Zwecks verbesserter Handhabung derartiger Rückstände, insbesondere das Austragen aus der Vakuumkolonne betreffend, wird der Hydrierrückstand in einer ein- oder mehrwelligen Schneckenmaschine einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, wobei die entstehenden Gase und Dämpfe abgezogen werden und der nicht verdampfte Rest in eine Kühl- und Granuliertvorrichtung gebracht wird.

**EP 0 138 215 A2**

VEBA OEL Entwicklungs-Gesellschaft mbH

Verfahren zur Aufarbeitung von Rückständen
bei der Kohlehydrierung

Zur Hydrierung von Kohle sind Verfahren bekannt, bei denen Kohle durch Reaktion mit Wasserstoff bei Temperaturen von 250 - 500 °C, vorzugsweise 350 bis 490 °C und Drücken von 50 - 700 bar, vorzugsweise 100 - 350 bar, insbesondere in Gegenwart von Katalysatoren hydriert wird. Als Produkte entstehen neben flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur feste bzw. zähflüssige Hydrierrückstände. Sowohl Steinkohlen als auch Braunkohlen können dabei in die Hydrierung eingesetzt werden (s. W. Krönig, "Die katalytische Hydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen", Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950). Die entsprechenden Technologien wurden in den Jahren 1920 bis 1945 zur technischen Reife entwickelt und eingesetzt. Als Basisverfahren sind die Hydriertechnologien nach BERGIUS-PIER und POTT-BROCHE anzuführen.

Aufbauend auf diesen Verfahren wurden in neuerer Zeit spezielle Technologien entwickelt und im Klein- bzw. Pilotanlagenmaßstab erprobt. Dazu sind insbesondere die EDS-Technologie, SRC, das H-COAL-Verfahren sowie die Neue Deutsche Technologie zu nennen. Letzteres wird seit 1981 in der Großversuchsanlage Bottrop erprobt (s. H. G. Frank u. A. Knop, "Kohle- veredlung", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1979, S. 228 - 251).

Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß die Abtrennung der Hydrierrückstände von den gasförmigen bzw. flüssigen Produkten in Heißabscheidern erfolgt, wobei die Phasenseparierung unter Reaktionsdruck bei
5 Reaktionstemperatur bzw. wenig darunter liegenden Temperaturen erfolgt. Von besonderem Interesse ist dabei die Aufarbeitung der Hydrierrückstände, da diese neben Feststoffen wie nicht umgesetzter Kohle, Asche, Katalysatoren und nicht verdampfbaren flüssigen oder pastösen Zwischenprodukten wie Asphaltene
10 und Präasphaltene wertvolle verdampfbare Produktöle enthalten, die zur Steigerung der Flüssigproduktausbeute abzutrennen sind.

15 Zur Abtrennung dieser verdampfbaren Ölbeimengungen wurden verschiedene Verfahren wie Filtration, Schleudern, Vakuumdestillation usw. angewandt. Die gewonnenen Öle können als Anreibeöle bzw. Anreibeölkomponenten für die Einsatzkohle verwendet werden.
20 Allerdings enthalten die durch Filtration bzw. Schleudern abgetrennten Ölmengen z. T. erhebliche Beimengungen an nicht verdampfbaren, schwer hydrierbaren, öllöslichen Zwischenprodukten wie z. B. Asphaltene und Präasphaltene, die den Hydrierprozeß
25 ungünstig beeinflussen bzw. deren Abbau verschärfte Hydrierbedingungen erfordert.

Die vorgenannten Schwierigkeiten werden durch Einsatz der Vakuumdestillation überwunden. Die durch
30 Vakuumdestillation des Hydrierrückstandes gewonnenen

- Öle stellen hochwertige Anreiböle dar bzw. können unter verhältnismäßig milden Bedingungen weiter aufhydriert werden. Allerdings wirft die Handhabung des Vakuumrückstandes erhebliche Probleme auf. Insbesondere gestaltet sich das Austragen aus der Vakuumkolonne sowie der Transport zur Weiterverarbeitung aufgrund der hohen Zähigkeit des stark feststoffangereicherten Materials äußerst schwierig.
- 10 Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, diese Schwierigkeiten zu überwinden. Erfindungsgemäß geschieht dies dadurch, daß der Rückstand der Kohlehydrierung in einer ein- oder mehrwelligen Schneckenmaschine einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen wird, hierbei die verdampfbaren Anteile abgezogen werden und das verbleibende Gut in eine Kühl- oder Granuliertvorrichtung eingebracht wird. Der während der Destillation ständig seine Viskosität erhöhende Hydrierrückstand wird
- 15 durch Schnecken laufend umgewälzt und dabei durch die Destillationszone der Schneckenmaschine geführt, wobei ihm die verdampfbaren Bestandteile entzogen werden.
- 20
- 25 Ein- oder mehrwellige Schneckenmaschinen mit Gas- oder Dampfableitung sind bekannt, z. B. aus den US-PSen 1 156 096 und 2 615 199. Sie werden speziell in der Kunststoffherstellung eingesetzt, und dienen dort u. a. zur Gas- bzw. Monomerenentfernung aus
- 30 Polymerisationsgemischen (s. M. Herrmann, "Schneckenmaschinen in der Verfahrenstechnik", Springer

Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1972). Obwohl
seit Beginn der im technischen Maßstab durchgeführ-
ten Kohlehydrierung die mit der Ölabtrennung verbun-
denen Schwierigkeiten bekannt waren, wurden Vakuum-
5 schneckenmaschinen bislang nicht für die Aufarbei-
tung von Kohlehydrierrückständen eingesetzt. Bei der
Aufarbeitung von Hydrierrückständen liegen andere
Zielsetzungen als bei der Kunststoffherstellung vor:
In der Kunststoffindustrie stellt die Schneckenma-
10 schine einen Teil des Polymerisationsreaktors dar,
wobei über die Monomerenentfernung in der Vakuumzone
ein Abbruch der Polymerisationsreaktion herbeige-
führt wird, wohingegen im Fall der Kohlehydrierung
die Feststoffanreicherung im Hydrierrückstand ziel-
15 führend ist.

Bei der Destillation des Hydrierrückstandes in der
ein- oder mehrwelligen Schneckenmaschine werden ins-
besondere Drücke von 0,01 bis 0,06 bar, vorzugsweise
20 0,02 bis 0,1 bar angewandt. Nach einer Weiterbildung
der Erfindung fällt über die Länge der Schneckenma-
schine vom Eintritt des Hydrierabschlammes zu dessen
Austritt der Druck von 0,6, vorzugsweise 0,1 bar auf
0,01, vorzugsweise 0,02 bar ab. Diese Maßnahme ver-
25 ringert die Gefahr von Störungen des Destillations-
vorganges in der Schneckenmaschine.

Die Destillation des Hydrierrückstandes in der
Schneckenmaschine erfolgt insbesondere bei Tempera-
30 turen von 200 - 400 °C, vorzugsweise 250 - 350 °C.
Nach einer weiteren Ausbildung der Erfindung steigt

über die Länge der Schneckenmaschine vom Eintritt
zum Austritt des Hydrierrückstandes die Temperatur
von 200, vorzugsweise 250 °C auf 400, vorzugsweise
350 °C unter konstantem bzw. über die Länge der
5 Schneckenmaschine fallendem Druck an. Hierdurch wird
die Zeit während der der Hydrierrückstand hohe, Ver-
änderungen begünstigende Temperaturen annimmt, ver-
kürzt und die weitere Verarbeitung des von den
flüchtigen Bestandteilen befreiten Rückstandes er-
10 leichtert. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren
können Rückstände bis zu einer Endviskosität von
etwa 2000 mPas (250 °C) bei der Destillatabtrennung
gehandhabt werden. Die gasförmig aus der Schnecken-
maschine abgezogenen Öle werden zweckmäßigerweise
15 als Anreibeöle eingesetzt oder mit den übrigen Hy-
drierölen, z. B. den die Heißabscheider gasförmig
verlassenden Hydrierprodukten vereinigt und zusammen
mit diesen der Weiterbehandlung, z. B. einer Hy-
drierung unterworfen.

20

Erfindungsgemäß wird der Rest, das nicht verdampfte
Gut, aus der Schneckenmaschine direkt in eine Kühl-
und Granuliertvorrichtung eingebracht. In dieser Vor-
richtung, die z. B. aus einem gekühlten, umlaufenden
25 Band oder einer ähnlichen Einrichtung bestehen kann,
erstarrt das als zähflüssige Masse eingebrachte Gut
und kann, ggf. nach einer Zerkleinerung, ohne die
Gefahr des Zusammenbackens, Auseinanderlaufens oder
dergl. gelagert oder transportiert werden. Es ist z.
30 B. als Brennmaterial oder als Einsatzprodukt einer
Vergasungsanlage verwendbar.

Das vorliegende Verfahren ist geeignet zur Verarbeitung sämtlicher Hydrierrückstände, die bei Hochdruckkohlehydrierprozessen anfallen, bei denen Kohle mit Anreibeöl angemaischt wird und gemeinsam mit Hydrierwasserstoff und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur umgesetzt wird, beispielsweise nach dem sogenannten Bergius-Pier-Verfahren.

10 Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden Ausführungsbeispiels und der Zeichnung weiter erläutert.

Eine typische Gasflammkohle des Ruhrgebiets wird nach Zerkleinerung mit einem aus dem Verfahren zurückgeführten Anreibeöl angemaischt und gemeinsam mit dem Hydrierwasserstoff und unter Zugabe eines Eisenkatalysators bei 300 bar und 470 °C nach Vorheizung über Leitung 1 unter Prozeßdruck Hydrierreaktor 2 zugeführt.

20

Das Umsetzungsprodukt verläßt den Reaktor 2 über Leitung 3 und wird Heißabscheider 4 zugeführt, in welchem unter Prozeßdruck und bei 460 °C die Abtrennung der unter den herrschenden Bedingungen flüchtigen Produkte von den festen bzw. flüssigen Umsetzungsprodukten erfolgt.

Diese flüchtigen Produkte werden über Leitung 4a über Kopf abgezogen und in bekannter Weise weiter aufgearbeitet. Die festen und flüssigen Reaktionsprodukte werden nach Entspannung auf Atmosphären-

30

druck über Leitung 5 in den Vakuumschneckenverdampfer 7 mit integrierter Verdichtungszone 19 eingespeist.

5 Hierbei erfolgt der Eintritt in den Vakuumschneckenverdampfer von unten her in den Flüssigraum, um damit einen Abschluß des Zulaufstromes der Produkte aus dem Heißabscheider zu der Vakuumverdampfungszone zu bekommen. Als Förderorgan für den Zulaufstrom
10 wird ein zwangsförderndes Pumpensystem 6, welches gleichzeitig als Dosiereinheit dient, eingesetzt.

Über Vakuumleitung 14 wird in der Schneckenmaschine 7, die mit einer Doppelschnecke ausgerüstet ist, ein
15 Unterdruck von 0,1 bar erzeugt. Der eingesetzte Hydrierrückstand, der über Stutzen 8 der Schneckenmaschine 7 zugeführt wird, enthielt 0,5 t Öl mit einem Siedebeginn von 325 °C oder darüber, 0,15 t höhermolekulare Komponenten, die zu etwa 0,1 t als Asphaltene und zu etwa 0,05 t als Präasphaltene bestimmt
20 wurden sowie 0,35 t anorganische Komponenten, die sich aus 0,24 t Asche und 0,11 t unumgesetzter Kohle zusammensetzen. Der Ascheanteil wurde zu 32 Gew.-% aus SiO_2 , zu 26 Gew.-% aus Al_2O_3 , zu 25 Gew.-%
25 aus Fe_2O_3 und zu 17 Gew.-% aus sonstigen Komponenten bestehend bestimmt.

Die Destillatabtrennung erfolgte bei dem Druck von 0,1 bar, wobei der Hydrierrückstand in der Vakuumdoppelschneckenmaschine 7 während der Destillatabtrennung von 350 auf 450 °C aufgeheizt wurde. Es
30

verdampften 0,40 t an destillierfähigen Komponenten des Ölantails, die über Stutzen 9 aus der Verdampfungszone 18 und nach nicht dargestellter Abkühlung über Leitung 10 und über Kondensatbehälter 11 mittels Leitung 13 abgezogen wurden. Die nichtkondensierten Anteile wurden über Kondensatbehälter 11 mittels Leitung 12 abgezogen.

Der Erweichungspunkt des Rückstandes nach Durchlaufen der Verdampfungszone betrug 180 °C. Die Viskosität desselben Rückstandes bei 250 °C wurde zu 1500 mPas bestimmt.

Die über Leitung 13 abgezogenen destillierbaren Bestandteile können als wertvolle Anreibeölkompontenten in die Hydrierung zurückgeführt werden.

Die Verdampfungszone ist von der Austragszone durch eine maschinentechnische Kompressionsstufe 19 getrennt, die durch eine geeignete Auslegung der Schnecke und die Anordnung geeigneter Schneckenelemente in diesem Bereich in bekannter Weise realisiert wird. Hierdurch erfolgt eine Verdichtung des neben anorganischen Bestandteilen und höhermolekularen Zwischenprodukten nur noch 0,1 t Restöl enthaltenden Rückstandes, bevor dieser über Stutzen 14 und Leitung 15 auf ein Kühlband 16 mit anschließender Granuliertvorrichtung 17 gegeben wird.

Die befürchteten Koksansätze am Schneckenvortrieb in der Ausdampfzone wurden nicht beobachtet. Auftretende Verkrustungen im Bereich des Abzugsstutzens 14 wurden mittels einer Kratzvorrichtung entfernt.

5

Die Beheizung der Schneckenmaschine erfolgte über eine Mantelbeheizung der Schneckenmaschine mittels überhitztem Dampf.

- 10 In technisch äquivalenter Weise kann die Beheizung aber auch mittels elektrisch beheizter Heizbacken oder durch Induktionsheizung oder bei Mantelbeheizung durch Rauchgas oder Wärmeträgeröle erfolgen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung von Rückständen der Kohlehydrierung durch Vakuumdestillation, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrierrückstand in einer ein- oder mehrwelligen Schneckenmaschine einer
5 Destillation unter vermindertem Druck unterworfen wird, die entstehenden Gase und Dämpfe abgezogen werden und der nicht verdampfte Rest in eine Kühl- oder Granuliertvorrichtung eingebracht wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillation bei Drücken von 0,01 bis 0,6 bar, vorzugsweise 0,02 - 0,1 bar erfolgt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß über die Länge der Schneckenmaschine vom Eintritt zum Austritt des Hydrierrückstandes der Druck von 0,6, vorzugsweise 0,1 bar auf 0,01, vorzugsweise auf 0,02 bar abfällt.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillation bei Temperaturen von 200 - 400 °C, vorzugsweise 250 bis 350 °C erfolgt.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß über die Länge der Schneckenmaschine vom Eintritt zum Austritt des Hydrierrückstandes die Temperatur von 200, vorzugsweise 250 °C auf 400, vorzugsweise 350 °C ansteigt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Eintritt des flüssigen Hydrierrückstandes in die Schneckenmaschine (7) über ein zwangsförderndes Pumpensystem (6) von unten in den Flüssigraum erfolgt.
- 5
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schneckenmaschine (7) eine Verdampfungszone (18) aufweist, an die sich eine maschinentechnische Kompressionsstufe (19) anschließt.
- 10

