

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 471 129 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

veröffentlicht nach Art. 158 Abs. 3 EPÜ

(43) Veröffentlichungstag:

**27.10.2004 Patentblatt 2004/44**

(51) Int Cl.7: **C10G 1/06**

(21) Anmeldenummer: **02803259.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:

**PCT/RU2002/000545**

(22) Anmeldetag: **23.12.2002**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

**WO 2003/074632 (12.09.2003 Gazette 2003/37)**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

**LV RO**

(72) Erfinder: **Titov, Aleksandr**

**Moscow, 123365 (RU)**

(30) Priorität: **26.12.2001 RU 2001135111**

(74) Vertreter: **Jeck, Anton, Dipl.-Ing.**

**Patentanwalt,**

**Klingengasse 2**

**71665 Vaihingen/Enz (DE)**

(71) Anmelder: **Titov, Aleksandr**

**Moscow, 123365 (RU)**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FLÜSSIGEN KOHLENWASSERSTOFFEN**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Gewinnung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus Torf, Brennschiefer, Lignit, Braun- und Steinkohle, aus Abfällen der Kohleaufbereitung, Erdölverarbeitung, Kunststoffe, Polymere, von gummitecnischen Materia-

lien, Holzstoffen usw. Die Erfindung kann in Kohle-, Chemie-, und Erdölverarbeitungszweigen der Industrie verwendet werden.

**EP 1 471 129 A1**

## Beschreibung

### Kurzfassung der Erfindung

[0001] Das Kracken und die Hydrogenisation des Ausgangsrohstoffs sowie das Vorhandensein eines Wasserstoffdonator-Lösungsmittels erfolgt unter den Bedingungen eines nichtstationären Verlaufs eines 2-Phasensystems "Ausgangsrohstoff-Wasserstoffdonator-Lösungsmittel" in einem Reaktionsrotorapparat mit einer Modulation des Stroms (Unterbrechung).

[0002] Als Wasserstoff-Lösungsmittel wird Wasser und ein Gemisch aus Fraktionen mit einem Siedebereich von 35-100° C mit dem Umlaufrest nach Abstufung mit einem Siedebereich von 450-600° C und einem Stockpunkt von 20° C verwendet. Die Hydrogenisation und das thermomechanische Kracken werden durch Kavitationsprozesse und durch zahlreiche sekundäre Kavitationsprozesse intensiviert.

[0003] Die Durchführung des Verfahrens erlaubt die Technologie des Prozesses zu erleichtern und die Ausbeute der flüssigen Produkte besserer Qualität zu erhöhen, die später als Motortreibstoff verwendet werden kann.

### Verfahren zur Gewinnung von flüssigem Kohlenwasserstoff

[0004] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Gewinnung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus festem Brennstoff (Torf, Brennschiefer, Lignit, Braun- und Steinkohle) und Kohlenwasserstoffmaterialien von Industrieabfällen (Abfälle der Kohleaufbereitung, Erdölverarbeitung, von Lignit, plastischen Massen, Gummi usw.). Die Erfindung kann in Kohle-, Chemie- und Erdölverarbeitungszweigen der Industrie verwendet werden.

[0005] Es sind mehrere Verfahren zur thermochemischen Verarbeitung von Kohle bekannt; die Verflüssigung besteht in der Hydrogenisation und im Kracken unter Verwendung von verschiedenen Wasserstoffdonator-Lösungsmitteln und Katalysatoren durch Erwärmung unter Druck.

[0006] Es ist z. B. ein Verfahren zur Hydrogenisation der Kohle unter einem Wasserstoffdruck von 50-100 Atmosphären mit einem organischen Lösemittel und einem Hydrierungskatalysator, der Mo und Fe enthält, bei einer Temperatur von 400-425° C (SU Urheberschein Nr. 355867, Kl. C10G, 1/06) bekannt.

[0007] Ferner ist ein Verfahren zur Verflüssigung von Kohle in Anwesenheit von atomarem Wasserstoff bekannt, der sich bei der Einwirkung von Ultraschall auf molekularen Wasserstoff bildet (IP-Patent Nr. 58-35257, Kl. C10I/06).

[0008] Weiterhin ist die Verwendung einer leichten Kohlenwasserstoff-Fraktion als Wasserstoff-Lösungsmittel bekannt, die aus gewonnenen Produkten der Hydrogenisation der Kohle ausgesondert ist und einen Sie-

depunkt im Bereich von 35-200° C aufweist (GB-Anmeldung Nr. 2085913, Kl. C10G1/06, 1982).

[0009] Auch ist ein Verfahren zur Transformation von Kohle in flüssige Produkte durch Vermischung der Kohle mit einem Lösungsmittel bekannt, das ein Gemisch aus thermisch stabilen hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen bei einem erhöhten Druck und einer erhöhten Temperatur ist (US-Patent Nr. 4081351, Kl. 208-8, 1978). Schließlich ist ein Verfahren zum thermomechanischen Kracken und zur Hydrogenisation von Kohle bekannt, das eine hohe Temperatur und einen hohen Druck für seine Realisierung braucht (US-Patent Nr. 4250015, 1981).

[0010] Zu den Nachteilen dieser bekannten Verfahren gehört die Mehrstufigkeit und die Kompliziertheit der Technologie, die mit der Notwendigkeit der Verwendung von spezifischen Katalysatoren, mit der Verwendung von höheren Temperaturen und höherem Druck, mit erheblicher Energieintensität und erhöhten Selbstkosten der gewonnenen Produkte zusammenhängt.

[0011] Dem technischen Wesen des Verfahrens gemäß der Erfindung kommt das Verfahren zum thermomechanischen Kracken und zur Hydrogenisation von Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit von Wasserstoff freimachenden Chemikalien am nächsten, das in der mechanisch vorbereiteten, pseudoverflüssigten Schicht von fein zerkleinerten Teilchen realisiert wird. Dabei erzeugt das mechanische Zusammenwirken in der pseudoverflüssigten Schicht Wärme, die am Kracken in Ergänzung zur mechanischen Einwirkung auf den Stoff teilnimmt. Infolgedessen wird das Kracken in Kavitationsmikroblasen sowie die Hydrogenisation im Reaktor mit einer gemeinsamen Temperatur und einem gemeinsamen Druck realisiert, wobei Temperatur und Druck niedriger als bei den anderen bekannten Verfahren des Krackens und der Hydrogenisation sind (RU-Patent Nr. 2131903, Kl. C10G1/06, 47/30, 1995).

[0012] Zu den Nachteilen dieses Verfahrens gehören eine schwache Einwirkung der Reibungselemente, unter anderem von Stahlkugeln, auf Feststoffteilchen des Kohlenwasserstoffmaterials für ihr ultrafeines Zerkleinern, was zu einem nicht vollen Öffnen der Kerne des Kohlenwasserstoffmaterials und infolgedessen zu einem nicht vollständigen Einbeziehen des Kohlenwasserstoffes in den Prozess der Hydrogenisation sowie zu einer nicht genügend hohen Ausbeute der erforderlichen Fraktionen der Verflüssigungsprodukte führt.

[0013] Ein weiterer Nachteil des bekannten Verfahrens ist die Notwendigkeit der Verwendung einer bedeutenden Wassermenge für das Freiwerden der erforderlichen Wasserstoffmenge, die an der Hydrogenisation teilnimmt, und ein höherer Gehalt an Dampf in den Produkten des Krackens und infolgedessen ein erhebliches Vorhandensein von Wasser in den leichten Fraktionen des Produkts.

[0014] Die Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens, das den Prozess des ultrafeinen Zerkleinerns der harten Teilchen des zu verarbeitenden

Materials und die Wärme-Masse-Austauschprozesse unter den Bedingungen eines Kavitationsverlaufs des zu verarbeitenden Mediums zu intensivieren erlaubt. Das Verfahren soll die Ausbeute der Benzinfraktion mit einem Siedepunkt von 100-200° C und der Dieselfraktion mit einem Siedepunkt von 200-450° C erhöhen.

**[0015]** Die gestellte Aufgabe wird mit dem Verfahren gemäß der Erfindung umgesetzt, in dem die flüssigen Kohlenwasserstoffe aus festem Brennstoff und aus Kohlenwasserstoffmaterial durch thermomechanisches Kracken und durch Hydrogenisation von Kohlenwasserstoff unter Bedingungen eines nichtstationären Verlaufs des 2-Phasensystems "Ausgangsrohstoff-Wasserstoffdonator-Lösungsmittel" gewonnen werden.

**[0016]** Dabei werden als Reaktionsapparat Apparate mit einer Unterbrechung des zu bearbeiten Mediums und unter anderem Rotorapparate mit einer Modulation (Unterbrechung) des Stroms verwendet, die am wirksamsten sind.

**[0017]** Als Wasserstoff-Lösungsmittel wird Wasser und ein Gemisch von Fraktionen mit einem Siedebereich von 35-100° C mit dem Umlaufrest nach Abstufung verwendet, der einen Stockpunkt von 20° C und einen Siedebereich von 450-600° C aufweist.

**[0018]** Der Aufbau und die Arbeitsweise der Reaktionsrotorapparate mit Modulation (Unterbrechung) des Stroms des zu verarbeitenden Mediums erlauben die Modulation durch einen solchen aktivierenden Faktor wie Kavitation zu beeinflussen.

**[0019]** Die Kavitation ist ein kompliziertes, nicht standardgerechtes, hydromechanisches Verfahren, das von sekundären, physikalisch-chemischen Prozessen begleitet wird, wie Lumineszenz, Funkenbildung, Stoßwellen des Drucks, der Geschwindigkeit und der Temperatur, Mikroströme und kumulative Mikrostrahlen sowie Erwärmung und Gasionisation in der Kavitationsblase.

**[0020]** Ein derartiger Überfluss an sekundären Prozessen erlaubt eine erfolgreiche Verwendung der Kavitation beim Kracken und bei der Hydrogenisation.

**[0021]** Das Entstehen und die Entwicklung der Kavitation in den Poren, Spalten und zwischenkörnigen Räumen der Feststoffteilchen fördert deren intensive Zerstörung. Der Druck, der von den zusammenfallenden Kavitationsblasen erzeugt wird, erreicht die Großordnung von  $10^8$  Pa. Dies sichert einen relativ hohen Grad der Zerkleinerung, das Wachstum der spezifischen Oberfläche von Feststoffteilchen und deren Reaktionsfähigkeit. Die Beschleunigung des Prozesses erfolgt dank der diskreten Verteilung der Energie in einer großen Anzahl von Kleinobjekten (Zentren der Kavitation). In diesem Fall konzentriert sich die Energie in den Größenordnungen der Ausmaße der Kavitationsblasen (0,001-0,01 mm), was den Prozess drastisch intensiviert.

**[0022]** Die Besonderheit des Betriebs des Rotorapparats mit Modulation (Unterbrechung) des Stroms besteht darin, dass die Kavitation und die zahlreichen, se-

kundären Kavitationseffekte im stark wirbelnden Medium entstehen. Die Teilchen der Verteilungsphase, die sich mit großen Geschwindigkeiten bewegen, werden außerdem der Einwirkung von gewaltigen Beschleunigungen ausgesetzt, die  $10^3 \text{ m/s}^2$  erreichen, die um vier Größenordnungen die Beschleunigung des freien Falls  $g$  überschreiten. Die Scherungsspannung und Scherschwingungen ergänzen die Liste der aktivierenden Faktoren, die den Prozess der thermochemischen Zersetzung von Wasser mit Bildung von atomarem Wasserstoff und die Krackprozesse positiv beeinflussen, in denen die schweren Kohlenwasserstoffe und Radikale in kleinere, niedrigsiedende Moleküle aufgeteilt werden.

**[0023]** Das Verfahren erfolgt nach dem Schema, das in Fig.1 folgendermaßen dargestellt ist.

**[0024]** Der zunächst zerkleinerte, harte Ausgangsrohstoff nach der Linie 1 gemeinsam mit Wasser nach der Linie 15 der Fraktion, die bei 35-100° C nach der Linie 1 siedet, und dem Umlaufrest mit einem Stockpunkt von 20° C und einem Siedebereich von 450-600° C nach der Linie 14 gelangen in einen Mischer 2. Die aufbereitete Aufschlämmung nach der Linie 3 wird in einen Reaktionsapparat 4 zum thermomechanischen Kracken und zur Hydrogenisation weitergeleitet. Die Feststoffteilchen, einschließlich Asche, gelangen nach der Linie 5 in den Speicher (nicht gezeigt). Die Produkte der Reaktion gelangen nach der Linie 6 in einen Separator 7, in dem die Feststoffteilchen, einschließlich Asche, in den Speicher nach der Linie 8 abgeleitet werden. Weiterhin werden die gereinigten Reaktionsprodukte nach der Linie 9 in eine Rektifikationssäule 10 abgeleitet, aus der die Fraktion nach der Linie 11 in den Mischer 2 abgeleitet wird, die bei 35-100° C siedet, nach der Linie 12 die Benzinfraktion, die bei 100-200° C siedet, nach der Linie 13 die Dieselfraktion mit einer Siedetemperatur von 200-450° C und nach der Linie 14 die Fraktion mit einem Siedebereich von 450-600° C mit einem Stockpunkt von 20° C; ein Teil davon gelangt in den Mischer 2.

#### Beispiel 1

**[0025]** Der trockene Torf mit 80 % Feuchtigkeit und mit einem Gehalt an 49 % Kohlenwasser am absolut trockenen Stoff sowie das Wasserstoffdonator-Lösungsmittel werden ununterbrochen über den Schneckenmischer in den Rotorreaktor mit einer Umlauffrequenz des Rotors von 2500 Um/min zur Verarbeitung geleitet. In der Arbeitskammer des Rotors erfolgen als Ergebnis der Kavitationsprozesse Reaktionen der mechanischen Zerstörung der Feststoffteilchen, des Torfs, unter thermochemischer Aussonderung des Wasserstoffs aus Wasser sowie unter Verbindung (Hydrogenisation) des Kohlenstoffs mit Wasserstoff. Am Ausgang aus dem Reaktor gewinnt man aus dem Reaktor eine Kohlenstoffmischung mit einer Temperatur von mehr als 350° C, die nach der Ausscheidung zur Trennung und Abstufung geleitet wird. Die Ausbeute der flüssigen Pro-

dukte der mittleren Fraktionen von 160-400° C beträgt 17 % der Ausgangsmasse des Torfs.

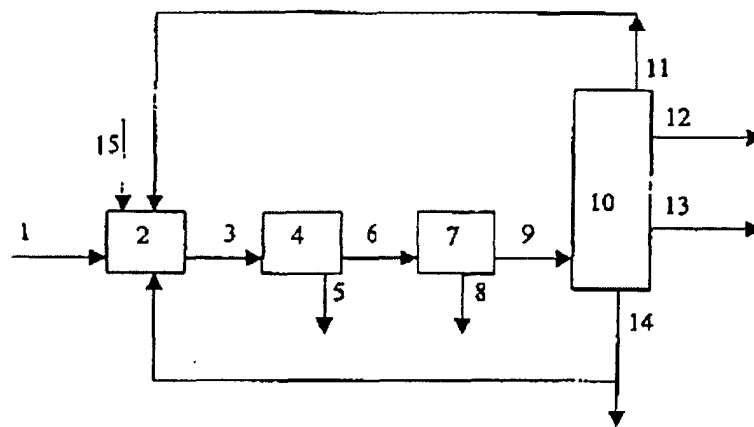
**[0026]** Als Wasserstoffdonator-Lösungsmittel verwendet man Wasser und eine Mischung der Fraktion mit einem Siedebereich von 35-100° C mit einem Umlaufrest nach der Abstufung, der einen Stockpunkt von 20° C und einen Siedebereich von 450-600° C aufweist.

#### Beispiel 2

**[0027]** Das Verfahren wird nach Beispiel 1 durchgeführt. Es wird Braunkohle mit 55 % Feuchtigkeit und mit einem Gehalt von 49 % Kohlenwasserstoff am absolut trockenen Stoff verwendet. In einen Schneckenmischer wird Wasser zugefügt, um etwa eine Feuchtigkeit der Kohle von 80 % zu erreichen. Die Ausbeute der flüssigen Kohlenstoffprodukte der mittleren Fraktionen von 160-400° C beträgt 22 % der Ausgangsmasse der Kohle.

#### **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Gewinnung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus festem Brennstoff durch thermomechanisches Kracken und Hydrogenisation, **dadurch gekennzeichnet,** **dass** es unter den Bedingungen eines nichtstationären Verlaufs des 2-Phasensystems "Ausgangsrohstoff-Wasserstoffdonator-Lösungsmittel" in Reaktionsrotorapparaten mit einer Modulation des Stroms (Unterbrechung) erfolgt, wobei als Wasserstoff-Lösungsmittel Wasser und eine Mischung von Fraktionen mit einem Siedebereich von 35-110° C mit einem Umlaufrest nach Abstufung verwendet wird, der einen Stockpunkt von 20° C und einen Siedebereich von 450-600° C aufweist.



Фиг. 1

## NATIONAL SEARCH REPORT

International application

PCT/RU 02/00545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C10G 1/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C10G 1/00, 1/06, 1/08, 47/30		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2131903 C1 (TERMTEK A/C), 20.06.1999	1
A	US 4250015 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY), Feb. 10, 1981	1
A	WO 83/03841 A1 (NEDERLANDSE CENTRALE ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST- NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK), 10 November 1983	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search (11.06.2003)		Date of mailing of the international search report (26.06.2003)
Name and mailing address of the ISA/ RU		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)