

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁴ : C10G 1/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 85/ 01954 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Mai 1985 (09.05.85)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE84/00233 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. November 1984 (03.11.84) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 33 40 041.5 (32) Prioritätsdatum: 5. November 1983 (05.11.83) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GFK GESELLSCHAFT FÜR KOHLVERFLÜSSIGUNG MBH [DE/DE]; Kaiserstr. 26a, D-6600 Saarbrücken (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : WÜRFEL, Helmut [DE/DE]; Zur Wolfsfels 21, D-6653 Blieskastel (DE). (74) Anwalt: SAARBERGWERKE AKTIENGESELLSCHAFT; Hauptabt. E-F, Trierer Str. 1, D-6600 Saarbrücken (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), SU, US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: COAL LIQUEFACTION PROCESS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM VERFLÜSSIGEN VON KOHLE (57) Abstract <p>In a coal liquefaction process with increase of the pressure and the temperature in a reaction zone, there is proposed to supply the reaction product leaving the reaction zone to a coking zone and to cool the gas and vapours formed therein and which are mainly fuel oil vapours, preferably by direct heat exchange with fresh coal pitch. The vapors and gas which have not condensed during such heat exchange are removed from the plant as final products. Said process enables to partially move the oil production from the reaction zone to the coking zone, so that the reaction zone may operate at low pressure. Furthermore, because of the direct heat exchange between the vapours and the fresh coal pitch, a major part of exothermal heat generated during the liquefaction reactions may be returned into the process.</p> (57) Zusammenfassung <p>Bei einem Verfahren zum Verflüssigen von Kohle unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in einer Reaktionszone wird vorgeschlagen, das die Reaktionszone verlassende Reaktionsprodukt einer Verkokungszone zuzuführen und die dort anfallenden Gase und Dämpfe, vorwiegend sind dies Destillatöldämpfe, vorzugsweise im direkten Wärmetausch mit dem frischen Kohlebrei abzukühlen. Die bei diesem Wärmetausch nicht kondensierten Gase und Dämpfe werden als Endprodukt aus der Anlage abgezogen. Durch die vorgeschlagene Verfahrensweise wird die Ölproduktion teilweise von der Reaktionszone auf die Verkokungszone verlagert, so dass die Reaktionszone unter einem niedrigen Druck betrieben werden kann. Darüber hinaus kann durch den direkten Wärmetausch der Produktdämpfe mit dem frischen Kohlebrei ein Grossteil der bei den Verflüssigungsreaktionen erzeugten exothermen Wärmemenge wieder in den Prozess zurückgeführt werden.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT Österreich	FR Frankreich	ML Mali
AU Australien	GA Gabun	MR Mauritien
BB Barbados	GB Vereinigtes Königreich	MW Malawi
BE Belgien	HU Ungarn	NL Niederlande
BG Bulgarien	IT Italien	NO Norwegen
BR Brasilien	JP Japan	RO Rumänien
CF Zentrale Afrikanische Republik	KP Demokratische Volksrepublik Korea	SD Sudan
CG Kongo	KR Republik Korea	SE Schweden
CH Schweiz	LI Liechtenstein	SN Senegal
CM Kamerun	LK Sri Lanka	SU Soviet Union
DE Deutschland, Bundesrepublik	LU Luxemburg	TD Tschad
DK Dänemark	MC Monaco	TG Togo
FI Finnland	MG Madagaskar	US Vereinigte Staaten von Amerika

Verfahren zum Verflüssigen von Kohle

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verflüssigen von Kohle, bei dem die gemahlene Kohle mit Anreiböl zu einem Brei vermischt und unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in einer Reaktionszone in Gegenwart von Wasserstoff und ggf. Katalysator verflüssigt wird.

Es ist bereits ein Verfahren zum Verflüssigen von Kohle bekannt geworden, bei dem die zu verarbeitende Kohle getrocknet und feingemahlen, mit Anreiböl verrührt, der anfallende Kohlebrei auf Reaktionsdruck gepumpt, zunächst im Wärmetausch mit einem Teil der Reaktionsprodukte und dann in einem Vorerhitzer durch Zufuhr von Fremdwärme auf die Anspringtemperatur der Verflüssigungsreaktion erhitzt und



- 2 -

schließlich in einer Reaktionszone in Gegenwart von Wasserstoff und einem oder mehreren geeigneten Katalysatoren verflüssigt wird. Die die Reaktionszone verlassende Produktfraktion wird in einem nachgeschalteten Heißabscheider in eine dampfförmige Kopffraktion aus Gasen, Reaktionswasser und Destillatölen sowie in eine feststoffhaltige Bodenfraktion aus nicht abgebauter Kohle, Asche, Katalysatorteilchen, anderen hochmolekularen schwer hydrierbaren Substanzen, wie vor allem Asphaltene, und Schweröl zerlegt.

Während die Kopffraktion im Wärmetausch mit dem Kohlebrei abgekühlt und aus der Anlage abgezogen wird, werden aus der Bodenfraktion die noch anwesenden Destillate abgetrennt und als Anreiböl für die frische Kohle verwendet.

Nachteile dieses bekannten Verfahrens liegen in dem hohen Verbrauch an Energie sowie in dem erheblichen apparativen Aufwand.

So muß die gesamte zu verarbeitende Kohle unter Einsatz von Fremdwärme in einem speziellen Trockner getrocknet werden. Bei einem normalen Wassergehalt bei z.B. Steinkohle als Einsatzprodukt von etwa 10 % wird



- 3 -

zum Trocknen einer Tonne Kohle bereits eine Energiemenge von etwa 0,1 Gcal benötigt. Außerdem muß die Kohle in aufwendiger Weise auf eine Korngröße $< 0,1$ mm aufgemahlen werden. Auch erweist sich bei dem bekannten Verfahren der Wärmetausch zur Aufheizung des Kohlebreis als sehr schwierig. Einmal ist aufgrund der Viskosität des Kohlebreis eine gleichmäßig Beaufschlagung der Wärmetauscherflächen nur schwer zu erreichen. Zum anderen stößt die weitere Aufheizung des Kohlebreis im Vorerhitzer auf Schwierigkeiten, da infolge der hier bereits vorherrschenden hohen Temperaturen die im Kohlebrei suspendierte Kohle sehr stark aufquillt. Dies führt zu einer weiteren Erhöhung der Viskosität, so daß letztlich nur noch ein mit starkem Materialabtrieb verbundener pulsierender Durchsatz des Kohlebreis durch den Vorerhitzer möglich ist. Dabei können Druckstöße bis zu 10 bar auftreten.

Bei diesem bekannten Verfahren hängt darüber hinaus die gewünschte Ausbeute an Destillatöl sehr wesentlich von den Hydrierbedingungen (z.B. Druck, Temperatur) in der Reaktionszone ab. Im Grunde läßt sich eine befriedigende Destillatölausbeute, von z.B. über 50 % bezogen auf die eingesetzte Kohle, nur bei



- 4 -

sehr scharfen Hydrierbedingungen mit Temperaturen im Bereich von etwa 480^o C und Drücken oberhalb 300 bar erreichen. Es liegt auf der Hand, daß solche Bedingungen bei einer großtechnischen Anlage mit außerordentlich hohen Investitionskosten und Betriebskosten verbunden sind, mit erheblichen Auswirkungen auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu entwickeln, bei dem die geschilderten Nachteile nicht auftreten und das eine wirtschaftliche Verflüssigung von Kohle ermöglicht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das die Reaktionszone verlassende Reaktionsprodukt einer Verkokungszone zugeführt wird und daß die aus der Verkokungszone abziehenden heißen Gase und Dämpfe im Wärmetausch mit dem zu erwärmenden Kohlebrei abgekühlt werden.

Ein wesentlicher Gedanke der Erfindung liegt darin, die Verflüssigung der Kohle nicht wie bei dem bekannten Verfahren auf eine unter scharfen Hydrierbedingungen betriebene Reaktionszone zu beschränken,



- 5 -

sondern in die Destillatölerzeugung eine weitere Verkokungszone mit einzubeziehen. Dadurch kann in der Reaktionszone durch Erniedrigung des Druckes bzw. der Temperatur die Verflüssigung beispielsweise so gelenkt werden, daß zunächst vornehmlich Extrakt und nur verhältnismäßig wenig Destillatöl aus der Kohle gebildet werden. Anschließend wird im Zuge der Verkokung dann eine weitere große Menge an Destillatöl erzeugt. Der Druck in der Reaktionszone liegt in der Regel unterhalb 300 bar, vorzugsweise zwischen etwa 150 und 250 bar.

Durch die Erniedrigung des Druckes in der Reaktionszone lassen sich im Hinblick auf die apparative Auslegung sowie die benötigte Pumpenergie erhebliche Einsparungen erzielen. Hinzu kommt, daß aufgrund der milderen Verflüssigungsbedingungen in der Reaktionszone weniger Methan und andere gasförmige Kohlenwasserstoffe erzeugt werden, so daß der Wasserstoffverbrauch erheblich reduziert wird. Da zudem der Wasserstoff bei konstantem Gesamtdruck nun unter einem höheren Partialdruck zur Verfügung stehen kann, wodurch das Wasserstoffangebot in der Reaktionszone verbessert wird, braucht nicht unbedingt reiner Wasserstoff eingesetzt zu werden, sondern es



- 6 -

kann ein kostengünstiger bereitzustellendes wasserstoffhaltiges Gasgemisch, wie z.B. Kokereigas, verwendet werden, bzw. beim Einsatz von reinem Wasserstoff kann der Druck in der Reaktionszone entsprechend gesenkt werden.

Die Verkokung des aus der Reaktionszone abziehenden Reaktionsproduktes erfolgt zweckmäßigerweise bei Temperaturen zwischen etwa 450^o und 600^o C, wobei die ggf. erforderlich werdende Temperaturerhöhung des zu verkokenden Reaktionsproduktes durch Zufuhr von Fremdwärme mittels eines herkömmlichen Röhrenofens bewirkt werden kann. Auch kann durch Zugabe von Wasserstoff, z.B. in Form von Kokereigas, die Qualität und die Ausbeute an Destillaten in der Verkokungszone noch erhöht werden. Zur Verhinderung von Verkokungen im Zuge der Aufheizung des Reaktionsproduktes Verkokungstemperatur erweist es sich als zweckmäßig, diesem vor seiner Aufheizung ein Wasserstoff-Donatöl, insbesondere eine höhersiedende Fraktion des bereits wasserstoffraffinierten Ölgewinnes der Anlage, zuzumischen.

Ein weiterer wesentlicher Gedanke des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, die aus der Verkokungs-



- 7 -

zone unter der jeweiligen Verkokungstemperatur abziehenden heißen Gase und Dämpfe, im wesentlichen sind dies Destillatöldämpfe, im Wärmetausch mit dem zu behandelnden frischen Kohlebrei abzukühlen, um das Wärmepotential aus der Verkokungszone für die Aufheizung des Kohlebreies zu nutzen.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung erfolgt die Aufheizung des Kohlebreis im direkten Wärmetausch, d. h. durch innige Vermischung der heißen Gase und Dämpfe mit dem frischen, ggf. bereits vollständig oder teilweise auf Druck gepumpten Kohlebrei. Im Zuge der Erwärmung des Kohlebreis wird das gesamte in der Kohle enthaltene Wasser ausgetrieben, so daß die Kohle bei diesem Wärmetausch nahezu vollständig getrocknet wird. Bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise kann somit auf die bisher übliche, sehr aufwendige Trocknung im Zuge der Kohlevorbereitung vollständig oder bei hohem Wassergehalt der Einsatzkohle zumindest weitgehend verzichtet werden.

Als zusätzlicher, sehr bedeutender Vorteil ergibt sich, daß infolge der starken Erwärmung der Kohle im direkten Wärmetausch mit den heißen Produktdämpfen aus der Verkokungszone weitere aus der Kohle leicht ab-



- 8 -

zuspaltende Gase, wie z.B. Methan, CO_2 und Bildungswasser, freigesetzt werden. Die nach dem Wärmetausch der Reaktionszone zuzuführende Kohle ist somit bereits weitgehend entgast, so daß sich in der Reaktionszone selbst weniger Gase bilden. Dies wiederum führt zu einer weiteren Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes im Reaktor und somit zu einer Verbesserung der Reaktionsbedingungen.

Hinzu kommt, daß nunmehr zur Aufheizung des frischen Kohlebreis auf etwa die Anspringtemperatur der Verflüssigungsreaktion keine mit Kohlebrei beaufschlagte Wärmetauscher mehr erforderlich sind. Die zur Aufheizung benötigte Wärmemenge wird im Zuge des direkten Wärmetauschs zwischen Kohlebrei und den heißen Verkokungsdämpfen zugeführt. Lediglich aus Regelungsgründen und zum Anfahren der Anlage kann ein nachgeschalteter kleiner Röhrenofen zweckmäßig sein. Auch kann nunmehr die aufwendige Feinmahlung der Kohle auf üblicherweise $< 0,1$ mm unterbleiben, da die Kohle auf ihrem Wege zur Reaktionszone nur in Rohren und nicht in Wärmetauschern geführt wird, in denen sie sich absetzen könnte.

Im Zuge des direkten Wärmetausches zwischen den Dämpfen aus der Verkokungszone und dem frischen Kohlebrei



kondensieren die in diesen Dämpfen enthaltenden schweren Destillate. Diese Destillate gelangen mit dem frischen Kohlebrei erneut in die Reaktions- bzw. Verkokungszone und werden dabei in die wertvollen Produktfraktionen Naphtha und Mitteldestillat aufgespalten. Auch eignen sich die kondensierten schweren Destillate sehr gut als Lösungsmittel für die Kohle und führen darüber hinaus zu einer Verdünnung des Kohlebreis. Sie dienen somit ihrerseits als "Anreiböl". Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann daher der frische Kohlebrei als Dickbrei mit bis zu 90 % Feststoffanteil zugegeben werden. Das Fördern dieses Dickbreies in die Zone des direkten Wärmetausches kann in einfacher Weise mittels verschleißarmer Förderschnecken erfolgen.

Die im Zuge des direkten Wärmetausches nicht kondensierten Gase und Dämpfe aus der Verkokungszone, im wesentlichen sind dies Restwasserstoff, Wasserdampf, tiefsiedende Kohlenwasserstoffe und insbesondere als Produkte gewonnene Kohlenwasserstoffe im Naphtha- und Mittelölbereich, sowie die bei der Erwärmung der Kohle freigesetzten Gase und Dämpfe, werden von dem erwärmten Kohlebrei abgetrennt und einer entsprechenden Aufbereitung zugeführt. Ihre Restwärme kann ggf.



- 10 -

zur Erwärmung des benötigten Frischwasserstoffes oder des wasserstoffhaltigen Gases genutzt werden.

Gemäß der Erfindung kann das gesamte, aus der Reaktionszone abziehende Reaktionsprodukt der Verkokungszone zugeführt werden. In diesem Falle entfällt der üblicherweise der Reaktionszone nachgeschaltete Heißabscheider. Als weiterer Vorteil kommt hinzu, daß das Reaktionsprodukt unmittelbar unter der Temperatur der Reaktionszone von etwa 470^o bis 490^o C, einer Temperatur also, die bereits im Bereich der Verkokungstemperatur liegt, in die Verkokungszone gelangt, so daß die zur Aufheizung auf die Verkokungstemperatur noch benötigte Wärmemenge nur gering ist. Ggf. kann sogar vollständig auf die Einrichtung zur weiteren Aufheizung verzichtet werden. Auch kann bei einer derartigen Verfahrensweise der im Reaktionsprodukt enthaltene, nicht verbrauchte Restwasserstoff direkt in der Verkokungszone genutzt werden.

Andererseits können aber auch in einem der Reaktionszone nachgeschalteten Heißabscheider bei etwas niedrigeren Temperaturen die im Reaktionsprodukt noch enthaltenen Gase und Dämpfe, im wesentlichen sind dies Restwasserstoff, Methan u.a. Gase sowie Destil-



late im Naphtha- und Mittelölbereich, abgetrennt werden, so daß sich der der Verkokungszone zuzuführende Volumenstrom entsprechend verringert. In diesem Falle können die im Heißabscheider abgetrennten Gase und Dämpfe unmittelbar dem direkten Wärmetausch mit dem frischen Kohlebrei zugeführt werden, so daß auch hier der Wärmeinhalt dieser Gase und Dämpfe zur Aufheizung des frischen Kohlebreis genutzt werden kann.

Falls in der Verkokungszone ein besonders hochwertiger Koks erzeugt werden soll, z.B. ein Elektrodenkoks für metallurgische Zwecke, ist es sinnvoll, die in dem Reaktionsprodukt noch enthaltenden Stoffe, wie unverbrauchte Kohle, Asche und Katalysatorteilchen, vorher abzutrennen. Die Feststoffabtrennung kann in bekannter Weise z.B. durch Filtration, Sedimentation oder Zentrifugieren erfolgen.

Insbesondere bei der Behandlung von schwer zu verflüssigenden Kohlen erweist es sich nach einem weiteren Merkmal der Erfindung als zweckmäßig, die Reaktionszone zweistufig auszubilden, wobei der Druck der zweiten Stufe höher als der der ersten Stufe, der vorzugsweise zwischen etwa 10 und 50 bar liegt, ist. Dabei wird die erste Reaktionsstufe unter etwa dem

Druck der Verkokungszone betrieben, wobei der direkte Wärmetausch zwischen dem Kohlebrei und den Gasen und Dämpfen aus der Verkokungszone sowie ggf. den Gasen und Dämpfen vom Kopf des Heißabscheiders in dieser ersten Reaktionsstufe erfolgt.

Um Verkokungen während des Aufheizens des Reaktionsproduktes zu vermeiden, kann nach einem weiteren Merkmal der Erfindung die Aufheizung des Reaktionsproduktes auf die Temperatur der Verkokungszone durch Zuzusammensetzung eines heißen, durch partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen erzeugten wasserstoffreichen Gases erfolgen.

Der Wasserstoffanteil dieses Gases kann dann unmittelbar sowohl zur Verbesserung der Verkokung als auch, falls die Reaktionszone zweistufig ausgebildet ist, zur Deckung des Wasserstoffbedarfes in der ersten Reaktionszone benutzt werden.

Beispielsweise kann das heiße, wasserstoffhaltige Gas durch partielle Oxidation von Methan erzeugt werden, wobei sich unter anderem Wasserstoff und Kohlenmonoxid bildet. Selbstverständlich kann das heiße wasserstoffhaltige Gas aber auch durch partielle Oxidation, d.h. durch Vergasung, des in der Verkokungszone anfallenden Kokes oder, falls vor der Verko-



kung eine Rückstandsabtrennung stattgefunden hat, durch Vergasung dieses Rückstandes erzeugt werden.

Die Zumischung des wasserstoffreichen Gases zu dem zu verkokenden Reaktionsprodukt erfolgt zweckmäßigerweise an mehreren, mindestens zwei in Fließrichtung des Rückstandes hintereinanderliegenden Stellen. Dadurch wird eine stufenweise gleichmäßige Erwärmung des Rückstandes gewährleistet, so daß die Verkokungstemperatur erst unmittelbar vor der Einleitung des Reaktionsproduktes in die Verkokungszone erreicht wird.

Ggf. kann es sich auch als zweckmäßig erweisen, die Aufheizung des zu verkokenden Reaktionsproduktes in zwei Stufen durchzuführen, wobei in einer ersten Stufe Fremdwärme in einem Röhrenofen und in der ersten Stufe nachgeschalteten zweiten Stufe das wasserstoffhaltige Heißgas zugeführt wird.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung wird der in der Verkokungszone anfallender Koks vergast, das dabei gewonnene Rohgas gereinigt, teilkonvertiert und dann zumindest teilweise einer an sich bekannten Fischer-Tropsch-Synthese zur Erzeugung höhersiedender paraffinischer Kohlenwasserstoffe, insbesondere von Dieselöl, unterzogen.

Auf diese Weise lassen sich in einer Anlage einmal im Zuge der Verflüssigung und Verkokung der Kohle aromatische Kohlenwasserstoffe herstellen, die die Basis für die Gewinnung von Benzinen sind, während bei der Fischer-Tropsch-Synthese paraffinische Kohlenwasserstoffe anfallen, die sich besonders gut zur Erzeugung von Dieselöl eignen. Da aus dem zu vergasenden Koks bereits nahezu die gesamten Flüchtigen entwichen sind, fällt auch bei der Vergasung in einem aus heutiger Sicht am wirtschaftlichsten zu betreibenden Festbettvergaser ein nahezu sauberes, teerfreies Gas an, wodurch sich gegenüber der Vergasung von reiner Kohle der Aufwand zur Aufbereitung des für die Fischer-Tropsch-Synthese anstehenden Gases erheblich verringert.

Über dies zeichnet sich eine derartige Verfahrensweise durch eine große Flexibilität im Hinblick auf die Benzin- bzw. Dieselölproduktion aus. Falls mehr Fischer-Tropsch-Produkte benötigt wird, kann die Anlage in einfacher Weise durch Senkung von Druck und Temperatur in der Reaktionszone bzw. der Verkokungszone auf weniger Destillatgewinn gefahren werden, wodurch mehr Koks für die Vergasung und die anschließende Fischer-Tropsch-Synthese anfällt. Umgekehrt können bei einem erhöhten Bedarf an aroma-

tischen Kohlenwasserstoffen für die Benzinerzeugung die Bedingungen für die Behandlung der Kohle in der Reaktionszone bzw. der Verkokungszone durch Erhöhung von Druck und Temperatur oder auch durch Vergrößerung des Wasserstoffangebotes verschärft werden, so daß mehr Destillat und weniger Koks für die Vergasung anfällt.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung erweist es sich als vorteilhaft, zum Anreiben der Kohle eine Schwerölfraction oder bei der Verarbeitung von Erdöl anfallende Erdölrückstände, insbesondere noch Katalysator enthaltende Hydrierrückstände, zu verwenden. Derartige erdölstämmige Anreiböle zeichnen sich gegenüber Kohleölen durch einen erhöhten Wasserstoffanteil aus, der bereits bei besonders milden Verflüssigungsbedingungen auf die zu behandelnde Kohle übertragen werden kann. Auch kann bei der Verwendung von noch Katalysator enthaltenden Erdölhydrierrückstand als Anreiböl ggf. auf einen zusätzlichen Katalysator für die Kohlebehandlung verzichtet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf die Verarbeitung von Stein- oder Braunkohle beschränkt. Vielmehr lassen sich mit den gleichen Vorteilen auch an-



dere kohlenstoffhaltige Stoffe, wie insbesondere erdölstämmige Schweröle oder auch Ölsande oder Ölschiefer, behandeln.

Weitere Erläuterungen zu der Erfindung sind dem in der Figur schematisch dargestellten Ausführungsbeispiel zu entnehmen.

Gemäß der Figur wird über eine Leitung 1 der zu behandelnde, bereits mit einem Anreiböl vermischte und auf einen Druck von etwa 20 bar gepumpte, frische Kohlebrei mit einem Kohleanteil von etwa 80 bis 90 Gew.-%, ggf. zusammen mit einem Katalysator, einem Mischer 2 zugeführt und dort im direkten Wärmetausch mit heißen Gasen und Dämpfen, deren Herkunft weiter hinten erläutert wird, auf etwa die Reaktionsanspringtemperatur von etwa 400⁰ C aufgeheizt. Über eine Leitung 3 wird der Kohlebrei einer Reaktionszone 4 zugeführt und dort in Gegenwart von Wasserstoff, der über eine Leitung 5 in die Reaktionszone 4 eingeleitet wird, unter relativ milden Bedingungen, d.h. bei einem verhältnismäßig niedrigen Druck von nur etwa 200 bar und bei einer Temperatur von etwa 450⁰ C verflüssigt.

Das in der Reaktionszone 4 gewonnene Reaktionspro-



dukt setzt sich zusammen aus einer gasförmigen und einer flüssigen feststoffhaltigen Phase.

Im vorliegenden Ausführungsbeispiel wird die heiße gasförmige Phase, die im wesentlichen den nicht verbrauchten Wasserstoff, tiefsiedende Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Äthan u.a., sowie Destillate im Siedebereich von Naphtha und Mittelöl enthält, über eine Leitung 6 in den Mischer 2 zurückgeführt, dort mit dem frischen Kohlebrei innig vermischt und dabei im Wärmetausch mit dem Kohlebrei abgekühlt.

Die in der Reaktionszone 4 anfallende flüssige feststoffhaltige Phase besteht im wesentlichen aus Kohleextrakt, also Bitumen, sowie aus Destillaten im Siedebereich überwiegend von Schweröl. Darüber hinaus enthält diese Phase Feststoffe, wie nicht umgesetzte Kohle, Asche und unverbrauchter Katalysator. Dieses flüssige Reaktionsprodukt wird über Leitungen 7, 8, 9 und 10 einem Ofen 11 zugeführt, dort durch indirekte Zufuhr von Fremdwärme auf eine Temperatur von etwa 500° C erhitzt und anschließend über Leitungen 12, 13 und 14 in eine Verkokungszone 15 eingespeist. In der Verkokungszone 15 wird die flüssige feststoffhaltige Produktfraktion verkokt. Neben dem Endprodukt Koks entstehen dabei Gase und Dämpfe, insbesondere Destillate im Siedebereich von Naphtha und Mit-

telöl. Zur Verbesserung der Destillatqualität und zur Erhöhung der Destillatausbeute wird der zu verkokenden Produktfraktion über eine Leitung 16 Wasserstoff, z.B. in Form von Kokereigas, zugegeben.

Nach einer weiteren Ausführungsform kann die Aufheizung der zu verkokenden Produktfraktion aber auch durch direkte Zumischung eines heißen wasserstoffhaltigen Gasgemisches unmittelbar vor Eintritt der Produktfraktion in die Verkokungszone 15 erfolgen. In diesem Falle wird die Produktfraktion über die Leitungen 7, 8, 17, 13 und 14 direkt in die Verkokungszone 15 eingeführt, während das wasserstoffhaltige Heißgas in einem Gaserzeuger 18 durch partielle Oxidation von Methan oder einem anderen Kohlenwasserstoff erzeugt und über Leitung 19 der zu verkokenden Produktfraktion zugemischt wird. Durch Regelung der Sauerstoffzufuhr zu dem Gaserzeuger 18 kann dabei die partielle Oxidation so gesteuert werden, daß einerseits durch die Oxidation von Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid ausreichend Wärme zur Erhitzung der zu verkokenden Fraktion auf Verkokungstemperatur entsteht, daß andererseits aber auch genügend Wasserstoff für die Verkokungszone erzeugt wird.



Falls in der Verkokungszone 15 ein besonders reiner Koks erzeugt werden soll, beispielsweise für die Herstellung von Elektroden für metallurgische Prozesse, werden vor der Verkokung des Reaktionsproduktes die Feststoffe aus dieser abgetrennt. In diesem Falle wird das flüssige feststoffhaltige Reaktionsprodukt aus der Reaktionszone 4 über Leitungen 7 und 20 zunächst einer Feststoffabtrenneinrichtung 21 zugeführt, in der die Feststoffe in bekannter Weise, z.B. durch Filtration, Sedimentation oder auch durch Zentrifugieren, abgetrennt werden. Die nunmehr weitgehend von Feststoffen befreite zu verkokende Produktfraktion wird über eine Leitung 22 aus der Feststoffabtrenneinrichtung abgezogen und je nach der gewählten Art der weiteren Aufheizung über die Leitungen 9, 17, 13 und 14 oder auch über die Leitung 10, den Ofen 11 sowie die Leitungen 12, 13 und 14 der Verkokungszone 15 zugeführt. Der in der Feststoffabtrenneinrichtung 21 anfallende feststoffreiche Rückstand wird über eine Leitung 23 aus der Anlage abgezogen. Ggf. kann dieser Rückstand bzw. auch zumindest ein Teil des in der Verkokungszone 15 anfallenden Kokes in dem Gaserzeuger 18 zur Herstellung des wasserstoffhaltigen Heißgases genutzt werden.

Die in der Verkokungszone 15 entstehenden Dämpfe werden unter der Verkokungstemperatur von etwa 500° C über eine Leitung 24 abgezogen und ebenfalls dem Mischer 2 zugeleitet. Diese Dämpfe bewirken zusammen mit den Dämpfen aus Leitung 6 die Aufheizung des frischen Kohlebreis auf etwa die Anspringtemperatur der Reaktionszone 4, so daß, und hierin liegt ein wesentlicher Vorteil des vorgeschlagenen Verfahrens, auf die Zufuhr von Fremdwärme in schwer zu handhabenden Wärmetauschern zur Aufheizung des frischen Kohlebreis verzichtet werden kann. Im Zuge des direkten Wärmetausches der genannten Dämpfe mit dem Kohlebrei wird nahezu das ganze Wasser aus der Kohle ausgetrieben, so daß auch auf die energieaufwendige Trocknung der Kohle im Zuge ihrer Vorbereitung verzichtet werden kann.

Die im Mischer 2 anfallenden Gase und Dämpfe, die sich im wesentlichen aus Restwasserstoff, Wasserdampf, geringen Mengen tiefsiedenden Kohlenwasserstoffen, wie Methan und Äthan u.a., und insbesondere den als Produkt anfallenden Destillaten im Naphtha- und Mittelölbereich zusammensetzen, werden über eine Leitung 25 aus der Anlage abgezogen und einer hier nicht dargestellten destillativen Weiterverar-

beitung zugeführt. Aufgrund ihres aromatischen Charakters eignen sich die gewonnenen Destillate insbesondere zur Herstellung von Benzin.

Besonders bei der Verwendung schwer aufschließbarer Kohlen kann es sich als zweckmäßig erweisen, die Mischstufe 2 bereits als eine erste Reaktionsstufe für die Kohle auszubilden und die sich anschließende Reaktionszone sozusagen als zweite Reaktionsstufe unter einem höheren Druck zu betreiben. In diesem Falle wird die Wasserstoffzufuhr über die Leitungen 16 bzw. 19 so erhöht, daß der zur Verfügung gestellte Wasserstoff nicht nur für die Verkokungszone, sondern zusätzlich auch noch für die erste Reaktionsstufe, die dabei zweckmäßigerweise unter etwa dem Druck der Verkokungszone betrieben wird, ausreicht.

Umgekehrt kann bei der Verarbeitung von leicht aufschließenden Kohlen, aber auch bei der Hydrierung von Schweröl oder Ölsanden, der direkte Wärmetausch zwischen den heißen Produktdämpfen und dem zu behandelnden Ausgangsstoff unmittelbar in die Reaktionszone 4 integriert werden, wobei diese dann zweckmäßigerweise unter etwa dem Druck der Verkokungszone 15 betrieben wird, der bei etwa zwischen 10 und 30 bar liegt. Die als Endprodukt gewonnenen Destil-



- 22 -

Latdämpfe können in diesem Falle direkt vom Kopf der Reaktionszone 4 abgezogen werden.

Der in der Verkokungszone 15 anfallende Koks wird in diesem Ausführungsbeispiel über eine Zuführung 26 in einem Vergaser 27, vorzugsweise einem Festbettvergaser, eingespeist und dort zu einem kohlenmonoxid- und wasserstoffhaltigen Rohgas vergast. Der benötigte Sauerstoff strömt dem Vergaser 27 über eine Leitung 28 zu. Das Rohgas aus dem Vergaser 26 wird in einem nachgeschalteten Anlagenteil 29 gereinigt und konvertiert und dann in einer Anlage 30 einer an sich bekannten Fischer-Tropsch-Synthese unterzogen. Die in dieser Anlage hergestellten Kohlenwasserstoffe eignen sich aufgrund ihres paraffinischen Charakters besonders vorteilhaft zur Herstellung von Dieseltreibstoff.

Nach dem vorgeschlagenen Verfahren gelingt es somit, in einer einzigen Anlage sowohl Treibstoff für Benzinmotoren als auch Treibstoff für Dieselmotoren zu produzieren, wobei je nach Erfordernis die Produktion leicht zu gunsten einer Treibstoffart verschoben werden kann. Durch Milderung der Verfahrensbedingungen (Druck, Temperatur) in der Reaktions- oder der Verkokungszone reduziert sich z.B. die Produktion



aromatischer Destillate zugunsten der Kokserzeugung, während umgekehrt bei schärferen Hydrier- und Verkokungsbedingungen die Koksausbeute zugunsten der Destillatausbeute zurückgeht.

Zur Bindung des in der Kohle enthaltenen Schwefels, der bei der Verbrennung des Kokses, z.B. in einer Wirbelschichtfeuerung, freigesetzt würde, können dem frischen Kohlebrei und/oder der zu verkokenden Produktfraktion zudem schwefelbindende Stoffe, wie z.B. Kalziumoxid oder Kalziumkarbonat, zugegeben werden, wobei, wie sich gezeigt hat, diese Kalziumverbindungen aufgrund ihrer oberflächenaktiven Wirkung sogar zu einer weiteren Steigerung der Ölausbeute beitragen.



Verfahren zum Verflüssigen von Kohle

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Verflüssigen von Kohle, bei dem die gemahlene Kohle mit Anreiböl zu einem Brei vermischt und unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in einer Reaktionszone in Gegenwart von Wasserstoff und ggf. Katalysator verflüssigt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das die Reaktionszone verlassende Reaktionsprodukt einer Verkokungszone zugeführt wird und daß die aus der Verkokungszone abziehenden heißen Gase und Dämpfe im Wärmetausch mit dem zu erwärmen-



den Kohlebrei abgekühlt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aus der Verkokungszone abziehenden heißen Gase und Dämpfe im direkten Wärmetausch mit dem zu erwärmenden Kohlebrei abgekühlt werden und daß der bei diesem Wärmetausch nicht kondensierte Anteil der Gase und Dämpfe aus dem erwärmten Kohlebrei abgetrennt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die im Reaktionsprodukt enthaltenen Gase und Dämpfe abgetrennt und zumindest teilweise unmittelbar dem direkten Wärmetausch mit dem Kohlebrei zugeführt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in der Reaktionszone bei < 300 bar, vorzugsweise zwischen 150 und 250 bar, liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verkokungszone unter etwa dem Druck der Reaktionszone betrieben wird.



6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszone zweistufig ausgebildet wird, wobei der Druck in der ersten Stufe niedriger ist als der Druck in der zweiten Stufe.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck der ersten Reaktionsstufe zwischen etwa 10 und 50 bar liegt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verkokungszone unter etwa dem Druck der ersten Reaktionszone betrieben wird und daß der direkte Wärmetausch zwischen den Dämpfen und Gasen aus der Verkokungszone und dem zu erwärmenden Kohlebrei in der ersten Reaktionszone erfolgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Verkokung des Reaktionsproduktes die in diesem enthaltenen Feststoffe zumindest teilweise abgetrennt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, da-

- 27 -

durch gekennzeichnet, daß das Reaktionsprodukt vor seiner Verkokung auf eine Temperatur zwischen etwa 450 und 600⁰ C aufgeheizt wird.

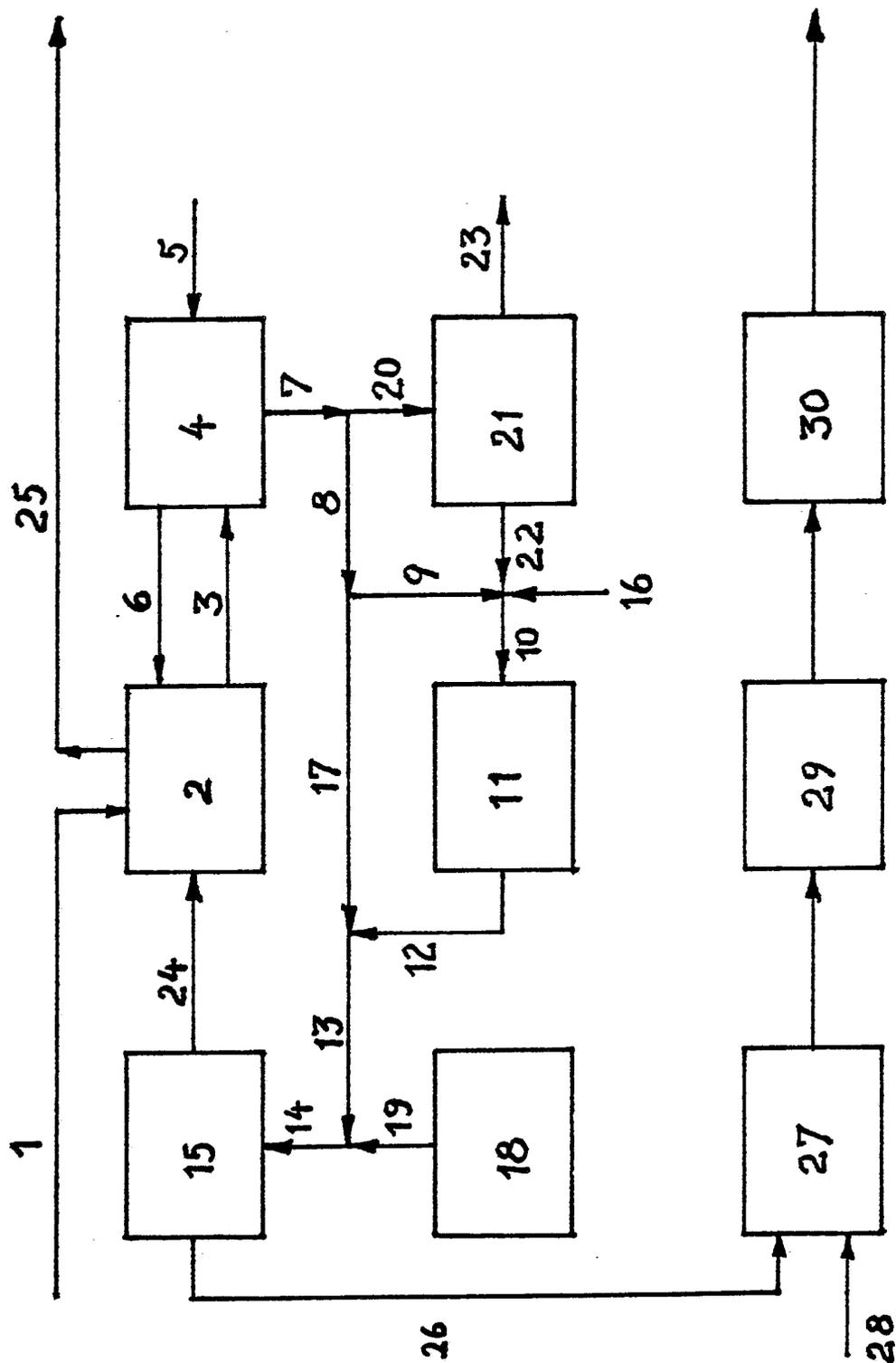
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufheizung des zu verkokenden Reaktionsproduktes durch indirekte Zufuhr von Fremdwärme erfolgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß dem zu verkokenden Reaktionsprodukt Wasserstoff zugemischt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufheizung des zu verkokenden Reaktionsproduktes durch Zumischung eines durch partielle Oxidation eines kohlenstoffhaltigen Brennstoffes gewonnenen wasserstoffhaltigen Heißgases erfolgt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß dem zu verkokenden Reaktionsprodukt das Heißgas an mindestens zwei in Strömungsrichtung des Reaktionsproduktes hintereinanderliegenden Stellen zugemischt wird.



15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufheizung des zu verkokenden Reaktionsproduktes zweistufig erfolgt, wobei in einer ersten Stufe Fremdwärme und in der der ersten nachgeschalteten zweiten Stufe ein wasserstoffhaltiges Heißgas zugeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß dem zu verkokenden Reaktionsprodukt vor seiner Aufheizung auf die Verkokungstemperatur Wasserstoff-Donatöle zugegeben werden, insbesondere eine höher siedende Fraktion des bereits wasserstoffraffinierten Ölgewinnes der Anlage.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Verkokungszone anfallende Koks vergast wird und daß das dabei gewonnene Rohgas nach seiner Reinigung und Teilkonvertierung zumindest teilweise einer Fischer-Tropsch-Synthese zur Erzeugung höhersiedender paraffinischer Kohlenwasserstofffraktionen unterzogen wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, da-

durch gekennzeichnet, daß der Frischkohle und/oder dem zu verkokenden Reaktionsprodukt schwefelbindende Stoffe zugemischt werden.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest teilweise als Anreiböl Erdölfraktionen und/oder bei der Verarbeitung von Erdöl anfallende Erdölrückstände, insbesondere noch Katalysator enthaltende Erdölhydrierrückstände, verwendet werden.
20. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19 auf die Verarbeitung von schweren Erdölfraktionen, Ölsanden oder Ölschiefer.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 84/00233

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ : C 10 G 1/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁴	C 10 G	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category *	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
Y	EP, A. 0058327 (BASF) 25 August 1982, see claim ;page 3, lines 8-13; 15-23; page 2, lines 19-32	1, 2, 3, 4, 6
Y	US, A. 4204943 (METRAILER et al.) 27 May 1980, see claim 1	1, 9, 17
A	WO, A. 83/01456 (G.F.K.) 28 April 1983, see claim 1	1
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ¹⁹		Date of Mailing of this International Search Report ²
15 February 1985 (15.02.85)		12 March 1985 (12.03.85)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ²⁰
European Patent Office		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/DE 84/00233**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ¹		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. ⁴ C 10 G 1/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁴		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. ⁴	C 10 G	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ²		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁴		
Art ⁵	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile ¹⁷	Betr. Anspruch Nr. ⁶
Y	EP, A, 0058327 (BASF) 25. August 1982, siehe Patentanspruch; Seite 3, Zeilen 8-13; 15-23; Seite 2, Zeilen 19-32 --	1,2,3,4,6
Y	US, A, 4204943 (METRAILER et al.) 27. Mai 1980, siehe Patentanspruch 1 --	1,9,17
A	WO, A, 83/01456 (G.F.K.) 28. April 1983, siehe Patentanspruch 1 -----	1
<p>¹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁵:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche ⁴		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts ²
15. Februar 1985		12 MARS 1985
Internationale Recherchenbehörde ¹		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten ¹⁸
EUROPÄISCHES PATENTAMT		<i>G.L.M. Kruidenberg</i> G.L.M. Kruidenberg