



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **275 253 A1**

4(51) C 10 G 1/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 1 J G / 319 356 3	(22)	31.08.88	(44)	17.01.90
(71)	VEB „Otto Grotewohl“ Böhlen, Böhlen, 7202, DD				
(72)	Modes, Oliver; Milc'ram, Kerstin, Dipl.-Sprachmittler; Lincke, Matthias, Dipl.-Chem.; Sommer, Holm, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur katalytischen Hochdruckhydrierung von Kohle und/oder Schweröl				

(55) Hochdruckhydrierung, Kohle, Schweröl, Sumpffphase, Katalysator, pulvrig, eisenhaltig, Eisenverbindung, Manganverbindung, Schwefel

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Hochdruckhydrierung von Kohle und/oder Schweröl in der Sumpffphase, bei dem ein homogen verteilter, pulvriger eisenhaltiger Katalysator, der 10–40 Masseanteile in Prozent Eisenverbindungen in Kombination mit 10–30 Masseanteile in Prozent Manganverbindungen sowie 5–15 Masseanteile in Prozent Schwefel in Verbindung mit Mangan und/oder Eisen enthält, in einer Konzentration von 0,2 bis 3 Masseanteilen in Prozent bezogen auf wasserfreie Kohle bzw. Schweröl verwendet wird.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur katalytischen Hochdruckhydrierung von Kohle und/oder Schweröl, bei dem ein pulveriger eisenhaltiger Katalysator homogen in der Kohlemasse bzw. im Schweröl verteilt ist und dieses Gemisch in Anwesenheit von Wasserstoff bei 673 K bis 773 K unter einem Druck von 10 bis 30 MPa hydriert wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Katalysator, der 10–40 Massenanteile in Prozent Eisenoxid und -hydroxid in Kombination mit 10–30 Massenanteilen in Prozent Manganoxid- und hydroxid sowie 5–15 Massenanteile in Prozent an Schwefel in Verbindung mit Eisen und/oder Mangan enthält, verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Katalysator in einer Konzentration von 0,2 bis 7 Massenanteile in Prozent, vorzugsweise von 0,5 bis 2 Massenanteilen in Prozent, eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Hochdruckhydrierung von Kohle und/oder Schweröl in der Sumpffase, welches in der chemischen und kohleverarbeitenden Industrie Anwendung findet. Das Reaktionsprodukt dient zur Herstellung von Kraftstoffkomponenten und Chemieprodukten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß bei der katalytischen Hydrierung von Kohle und/oder Schweröl feinverteilte Katalysatoren eingesetzt werden, welche aus einzelnen Elementverbindungen wie z. B. Chrom, Aluminium (vgl. A. Kling et al Proc. II. Int. Conf. Bit. Coal II [1928] S. 523), Nickel, Kupfer, Zink und Kobalt (vgl. B. Hlavica, Brennstoff-Chemie 9 [1928] 14 S. 229) aber auch Mangan (H. S. Taylor, Proc. II. Int. Conf. Bit. Coal I [1928] S. 190) oder auf Basis von Eisenverbindungen hergestellt werden. Der Einsatz von reinen Metallverbindungen für den Fall, daß diese aus dem Kreislauf der Hydrierung ausgekreist und verworfen und daher in großen Mengen benötigt werden, ist sehr kostenaufwendig und wird deshalb technisch nicht betrieben.

So kamen bisher als Einwegkatalysator bei der Kohle- und/oder Schwerölhydrierung großtechnisch nur eisenoxidhaltige Katalysatoren, wie Rotschlamm, Luxmasse und feingemahlene Eisenerze zum Einsatz (vgl. W. Krönig, Die katalytische Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen, Springer-Verlag, Berlin–Göttingen–Heidelberg 1950, S. 48). Diese eisenoxidhaltigen Katalysatoren sind leicht beschaffbar und billig, aber arbeiten nicht so effektiv und müssen deshalb in großen Mengen zugesetzt werden (bis 10 Massenanteile in %), wodurch Verluste in der Ölausbeute auftreten.

Es hat sich gezeigt, daß mit Gemischen aus Eisenoxid und anderen Metallkomponenten im allgemeinen bessere Umsätze erreicht werden als mit reinen Eisenoxidentkatalysatoren. So ist der Einsatz von Mineralien und Erzen zu sehen, wie z. B. von Manganknollen, die neben Mangan noch Kobalt, Nickel und Kupfer enthalten. Beim Einsatz dieser Mineralien wird empfohlen, zu große Mengen anderer Metalle (Kupfer, Nickel) herauszulösen (vgl. US 4.303.497 Mobil Oil Corp.; T. Mitchell, D. Whitehurst, M. Farcasin). Diese Aufarbeitung der Mineralien ist sehr kostenintensiv und wird daher unökonomisch für die großtechnische Anwendung.

Bei Versuchen mit reinem Manganchlorid wurden keine befriedigenden Ergebnisse gefunden. Außerdem wurden 30% Katalysator (bez. auf Kohle wasser- und aschefrei) eingesetzt. Diese Variante wäre für eine großtechnische Anwendung ungeeignet. (B. Hlavica, Brennstoff-Chemie 9 [1928] 14 S. 229)

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Hochdruckhydrierung von Kohle und/oder Schweröl zu entwickeln, das mit einem billigen, hochaktiven und leicht verfügbaren Katalysator arbeitet und bei dem die Flüssigproduktausbeute hoch ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Hochdruckhydrierung von Kohle und/oder Schweröl mit einem Katalysator durchzuführen, der eine hohe Aktivität besitzt, gut zu suspendieren und leicht verfügbar ist. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur katalytischen Hochdruckhydrierung von Kohle und/oder Schweröl gelöst, bei dem ein homogen in der Kohlemasse bzw. im Schweröl verteilter, pulveriger eisenhaltiger Katalysator mit einer maximalen Korngröße von 125 µm, der 10–40 Massenanteile in Prozent Eisenverbindungen in Kombination mit 10–30 Massenanteilen in Prozent Manganverbindungen sowie 5–15 Massenanteile in Prozent Schwefel in Verbindung mit Mangan und/oder Eisen enthält, verwendet wird.

Neben Eisen- und Manganverbindungen enthält der Katalysator geringe Anteile andere Stoffe, wie z. B. SiO₂ oder Verbindungen des Nickels, Kupfers, Vanadiums oder Phosphors.

Eisen und Mangan liegen dabei in Form ihrer Hydroxide, Oxide und Sulfate vor.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß gerade die erfindungsgemäße spezielle Kombination von Eisen, Mangan und Schwefel eine wesentliche höhere katalytische Aktivität bei der Kohle- und/oder Schwerölhydrierung besitzt als die reinen Elementverbindungen.

Diese hohe Aktivität des Katalysators erlaubt eine Katalysatorkonzentration von 0,2 bis 3 Massenanteilen in Prozent bezogen auf wasserfreie Kohle bzw. Schweröl.

Der Katalysator, der als entwässertes, getrocknetes und zerkleinertes Produkt vorliegt (Korngröße $\leq 125 \mu\text{m}$), wird mit Kohle und/oder Schweröl in einer Kugelmühle zu einer homogenen Phase suspendiert. Diese Suspension wird in Gegenwart von Wasserstoff auf einen Druck von 10 bis 30 MPa und eine Temperatur von 673 K bis 773 K gebracht und etwa 15 min unter diesen Bedingungen behandelt.

Das erhaltene Reaktionsprodukt wird in feste, flüssige und gasförmige Bestandteile getrennt. Die einzelnen Bestandteile werden dann auf Ölgehalt und Verwendung als Kraftstoffkomponente untersucht.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt aufgrund der hohen Aktivität des Katalysators zu folgenden Vorteilen:

- Die Flüssigproduktausbeute steigt im Vergleich zur Verwendung herkömmlicher Katalysatoren.
- Die Effektivität des Verfahrens verbessert sich.
- Der Aufwand zur Herstellung des Katalysators verringert sich.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an den nachfolgenden Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

In einem 2-l-Pendelautoklaven wurden Hydrierversuche durchgeführt. Als Kohle kam 240 g Braunkohlenstaub (EGR-Staub, Zusammensetzung siehe Tabelle 1) zum Einsatz, als Anmischöl wurden 480 g Teeröl (Zusammensetzung und Eigenschaften siehe Tabelle 2) verwendet.

Die Herstellung der Kohle-Öl-Maische erfolgte in einer Kugelmühle. Dabei wurde der Katalysator A (Zusammensetzung siehe Tabelle 4) in einer Konzentration von 2 Massenanteilen in Prozent (bezogen auf wasserfreie Kohle) zugegeben. Zum Vergleich wurden Versuche mit dem großtechnisch üblichen Katalysator B (Zusammensetzung siehe Tabelle 5) in einer Konzentration von 5 Massenanteilen in Prozent durchgeführt (bezogen auf wasserfreie Kohle).

Das Anmischverhältnis Kohle zu Öl betrug 1:2. Die Versuche im Autoklaven erfolgten nach einem Standardprogramm.

Wasserstoffkaltdruck: 9,0 MPa
 Reaktionsdruck: 24,0–28,0 MPa
 Reaktionstemperatur: 703 K
 Haltezeit bei 703 K: 15 min
 Aufheizrate: 5 K/min

Vom Reaktionsprodukt wurde die Ausbeute, der hexanlösliche (Öl-) Anteil, der Feststoffanteil und der Anteil an Kraftstoffkomponente in bezug auf die Masse der eingesetzten Kohlemaische berechnet.

Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse der Hydrierversuche zeigen, daß das erfindungsgemäße Verfahren mit dem neuen Katalysator eine höhere Ausbeute, Ölausbeute und Kraftstoffkomponentenausbeute aufweist als das Verfahren unter gleichen Bedingungen mit dem industriell üblichen Katalysator B.

Ergebnisse der Hydrierversuche

Katalysator	Katalysator-konzentration	Ausbeute gesamt	Ölaus- beute	Feststoff	Kraftstoff- komponente
Angaben in Massenanteilen in Prozent					
A	2	87,9	69,8	19,3	26,8
B	5	83,8	64,5	20,8	23,9

Beispiel 2

Es wurden Versuche zur Hydrierung von Schweröl im 2-l-Pendelautoklaven bei folgenden Bedingungen durchgeführt:

Wasserstoffkaltdruck: 9,0 MPa
 Reaktionsdruck: 20–30 MPa
 Reaktionstemperatur: 703 K
 Aufheizrate: 5 K/min
 Haltezeit bei 703 K: 15 min
 Einsatzproduktmenge (Schweröl): 720 g

Es wurden 1 Massenanteil in Prozent des Katalysators A (bezogen auf wasserfreie Kohle) mit 720 g eines braunkohlestämmigen Schweröls (Zusammensetzung und Eigenschaften siehe Tabelle 3) suspendiert. Zum Vergleich wurde der Kontakt C (Zusammensetzung siehe Tabelle 6, Herstellung vgl. J. Zogala, Freiburger Forschungshefte A 36, 1955, S. 31) verwendet. Der Kontakt C wurde in einer Konzentration von 3 Massenanteilen in Prozent zugegeben. Die Schweröl-Katalysatormischung wurde im Autoklaven unter Standardbedingungen hydriert.

Die Reaktionsprodukte wurden destilliert und der Anteil bis 623 K der abdestillierten Leicht- und Mittelöle als Bewertungskriterium der eingesetzten Katalysatoren verwendet (siehe nachfolgende Tabelle). Die Ergebnisse zeigen die höhere Aktivität des Katalysators A gegenüber dem Katalysator B.

Ergebnisse der Hydrierung

Katalysator	Katalysator- konzentration in Massenanteilen in %	Leicht- und Mittelöle bis 623 K siedend in Volumenanteilen in %
A	1	50
C	3	48

Beispiel 3

In einem 2-l-Pendelautoklaven wurden Hydrierversuche unter Standardbedingungen durchgeführt.

Wasserstoffkaltdruck:	9,0 MPa
Reaktionsdruck:	24,0–28,0 MPa
Reaktionstemperatur:	703 K
Haltezeit bei 703 K:	15 min
Aufheizrate:	5 K/min

Als Kohle wurden 240 g Braunkohlenstaub (EGR-Staub, Zusammensetzung und Eigenschaft siehe Tabelle 2). Der Katalysator A (Zusammensetzung siehe Tabelle 4) wurde in einer Konzentration von 0,2 Massenanteilen in Prozent (bezogen auf wasserfreie Kohle) zugegeben und in einer Kugelmühle zusammen mit der Kohle-Öl-Maische suspendiert.

Zum Vergleich wurden Versuche mit dem Katalysator B (Zusammensetzung siehe Tabelle 5) in einer Konzentration von 0,2 Massenanteilen in Prozent (bezogen auf wasserfreie Kohle) durchgeführt. Das Anmischverhältnis Kohle zu Öl betrug 1:2. Vom Reaktionsprodukt wurde die Ausbeute, der hexanlösliche (Öl-) Anteil, der Feststoffanteil und der Kraftstoffanteil in bezug auf die Masse der eingesetzten Kohlemaische bestimmt.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse (siehe nachfolgende Tabelle) zeigen deutlich, daß der Katalysator A auch bei geringen Konzentrationen eine höhere Aktivität als der Katalysator B bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen aufweist. Ergebnisse der Hydrierversuche

Katalysator	Katalysator- konzentration	Ausbeute gesamt	Ölaus- beute	Feststoff	Kraftstoff- komponente
Angaben in Massenanteilen in Prozent					
A	0,2	85,8	58,5	26,8	20,7
B	0,2	82,4	54,2	29,4	18,0

Beispiel 4

Es wurden Versuche zur Hydrierung von Schweröl im 2-l-Pendelautoklaven bei folgenden Bedingungen durchgeführt:

Wasserstoffkaltdruck:	9,0 MPa
Reaktionsdruck:	20–23 MPa
Reaktionstemperatur:	703 K
Aufheizrate:	5 K/min
Haltezeit bei 703 K:	15 min
Einsatzproduktmenge (Schweröl):	720 g
Katalysatormenge:	15,4 g

Es wurden 7 Massenanteile in Prozent des Katalysators A (bezogen auf 220 g Kohle) in 720 g eines braunkohlestämmigen Schweröls (Zusammensetzung siehe Tabelle 3) eingemischt.

Zum Vergleich wurde der Kontakt C, ebenfalls in einer Menge von 7 Massenanteilen in Prozent (bezogen auf 220 g Kohle) eingesetzt (Zusammensetzung siehe Tabelle 6).

Die Schweröl-Katalysator-Suspension wurde im Autoklaven unter Standardbedingungen hydriert.

Die Reaktionsprodukte wurden destilliert und der Anteil der bis 623 K abdestillierten Leicht- und Mittelöle als Bewertungskriterium der eingesetzten Katalysatoren verwendet (siehe nachfolgende Tabelle).

Die Ergebnisse zeigen, daß der Katalysator A auch bei hoher Katalysatorkonzentration eine höhere Aktivität aufweist als der Kontakt C.

Ergebnisse der Hydrierung

Katalysator	Katalysator- konzentration in Massenanteilen in %	Leicht- und Mittelöle bis 623 K siedend in Volumenanteilen in %
A	7	53
C	7	50

Tabelle 1
Zusammensetzung EGR-Staub

Aschegehalt	13,65 Massenanteile in %
Wassergehalt	6,8 Massenanteile in %
Elementaranalyse	
C	56,3 Massenanteile in %
H	5,05 Massenanteile in %
S	1,91 Massenanteile in %

Tabelle 2
Zusammensetzung und Eigenschaften Teeröl

Dichte (293 K)	957,5 kgm ⁻³
Stockpunkt	309 K
Flammpunkt	463 K
Wassergehalt	0,6 Massenteile in %
Conradsontest	0,35 Massenanteile in %
Asphaltene	7,2 Massenanteile in %
Toluenn unlösliches	0,2 Massenanteile in %
Viskosität bei 323 K	13,7 mPa · s
333 K	9,6 mPa · s
343	6,9 mPa · s
Elementaranalyse C	85,68 Massenanteile in %
H	11,44 Massenanteile in %
S	1,31 Massenanteile in %
Vakuumsiedekurve	
Siedebeginn	533 K
5 Volumenanteile in %	581 K
10 Volumenanteile in %	601 K
20 Volumenanteile in %	607 K
30 Volumenanteile in %	639 K
40 Volumenanteile in %	652 K
50 Volumenanteile in %	674 K
60 Volumenanteile in %	678 K
70 Volumenanteile in %	685 K
80 Volumenanteile in %	696 K
90 Volumenanteile in %	717 K
Siedeende	758/95 Volumenanteile in %

Tabelle 3
Zusammensetzung und Eigenschaften des Schweröls

Dichte (293 K)	1 006 kgm ⁻³
Stockpunkt	307 K
Flammpunkt	411 K
Conradsontest	8,1 Massenanteile in %
Asphaltgehalt	5,2 Massenanteile in %
Elementaranalyse C	83,3 Massenanteile in %
H	10,31 Massenanteile in %
S	1,15 Massenanteile in %
Vakuumsiedekurve	
Siedebeginn	562 K
5 Volumenanteile in %	583 K
10 Volumenanteile in %	595 K
20 Volumenanteile in %	615 K
30 Volumenanteile in %	635 K
40 Volumenanteile in %	660 K
50 Volumenanteile in %	684 K
60 Volumenanteile in %	709 K
70 Volumenanteile in %	740 K
80 Volumenanteile in %	781 K
Siedeende	788 K/81 Volumenanteile in %

Tabelle 4

Zusammensetzung Katalysator A

Element	Massenanteile in %
Fe	20,6
Mn	19,5
Si	4,3
S	9,9

weitere Elemente im Bereich von 0,1–0,2 Massenanteilen in %

P

V

Ni

Cu

Korngröße bis 125 µm

Tabelle 5

Zusammensetzung Katalysator B (Lautamasse)

MgO	0,8 Massenanteile in %
CaO	2,5 Massenanteile in %
Fe ₂ O ₃	28,8 Massenanteile in %
SiO ₂	14,8 Massenanteile in %
Al ₂ O ₃	35,3 Massenanteile in %
weitere Elemente	17,8 Massenanteile in %

Lautamasse ist ein Abprodukt, welches bei der Herstellung von Tonerde in großen Mengen anfällt.

Tabelle 6

Zusammensetzung Katalysator C (Multiklonstaubkatalysator)

Fe ₂ O ₃	4,3 Massenanteile in %
SO ₄ ²⁻	3,6 Massenanteile in %
Na ₂ O	2,5 Massenanteile in %
weitere Elemente	89,6 Massenanteile in %

Der Katalysator wurde durch Tränkung des bei der Winkler-Vergasung anfallenden feinkörnigen Multiklonstaubes (Kohlenstoffgehalt 65 Massenanteile in %, Aschegehalt 35 Massenanteile in %) mit Eisen (II)-sulfatlösung und 35 Massenanteilen in % Natronlauge und anschließender Trocknung und Mahlung hergestellt.