

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **266 108 A1**

4(51) **C 10 G 1/06**
B 01 J 23/26
B 01 J 21/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 10 G / 306 335 3	(22)	25.08.87	(44)	22.03.89
(71)	VEB „Otto Grotewohl“ Böhlen, Böhlen, 7202, DD				
(72)	Wolfram, Gunter, Dipl.-Chem.; Lincke, Matthias, Dipl.-Chem.; Weichelt, Annelie; Kunze, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Sommer, Holm, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Hochdruckhydrierung von Kohle und/oder Schweröl				

(55) Hochdruckhydrierung, Kohle, Schweröl, Katalysator, Chrom, Gerbereiabschlamm

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hochdruckhydrierung von Kohle und/oder Schweröl unter Verwendung eines chromhaltigen Katalysators, der aus Gerbereiabschlamm hergestellt wird. Der Katalysator enthält 15 bis 60 Ma.-% Chromverbindungen in Kombination mit 7 bis 60 Ma.-% Magnesiumverbindungen. Der erfindungsgemäße Katalysator wird in einer Menge von 0,1 bis 3 Ma.-% (bezogen auf wasserfreie Kohle bzw. Schweröl) einer Kohle-Öl-Maische bzw. dem Schweröl zugesetzt. Anschließend wird dieses Gemisch unter Wasserstoffdruck erhitzt.

ISSN 0433-6461

6 Seiten

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Hochdruckhydrierung von Kohle und/oder Schweröl, bei dem ein chromhaltiger Katalysator mit einem Schüttgewicht von weniger als 0,5 kg/l in die Kohlemische bzw. in das Schweröl einsuspendiert und dieses Gemisch unter Wasserstoffdruck erhitzt wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein aus entwässerten Dickschlämmen hergestellter Katalysator, der 15 bis 60 Ma.-% Chromverbindungen in Kombination mit 7 bis 60 Ma.-% Magnesiumverbindungen enthält, verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Katalysator verwendet wird, der durch Entwässerung von Gerbereiabschlämmen hergestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Katalysator verwendet wird, der Chrom und Magnesium in Form ihrer Hydroxide und/oder Oxide enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Katalysator in einer Menge von 0,1 bis 3 Ma.-%, bezogen auf wasserfreie Kohle bzw. Schweröl, zugesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hochdruckhydrierung von Kohle und/oder Schweröl, bei dem ein fließfähiges Gemisch, das einen darin suspendierten Hydrierkatalysator enthält, unter Wasserstoffdruck erhitzt wird und das Reaktionsprodukt zur Herstellung von Kraftstoffkomponenten und Chemieprodukten dient.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist allgemein die Wirkung einzelner Elementverbindungen wie z. B. des Chroms, Aluminiums (vgl. A. Kling et. al Proc. II. Int. Conf. Bit. Coal II [1928] S. 523), des Nickels, Kupfers, Zinks und Kobalts (vgl. B. Halavica, Brennstoff-Chemie 9 [1928] S. 229) bei der Kohle- und Schwerölhydrierung bekannt.

Für die bisher großtechnisch durchgeführten Hochdruckhydrierprozesse nach dem Sumpfphasoverfahren wurden aus Kosten- und Verfügbarkeitsgründen die billigeren, jedoch wesentlich weniger aktiven Katalysatoren auf Basis von Eisenverbindungen eingesetzt.

So kam als Einwegkatalysator bei der Kohlehydrierung Rotschlamm, Luxmasse oder feingemahlene Eisenerze (vgl. W. Krönig, Die katalytische Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950, S. 48) und bei der Schweröl- oder Teerhydrierung mit Eisensulfat dotierte und alkalierte Braunkohlengrude (vgl. J. Zogala, Freiburger Forschungshefte A 36 [1955], S. 31-41) in Anwendung. Der letztgenannte Katalysator wird durch ein sehr aufwendiges Verfahren hergestellt, indem oberflächenreiche aktivierte Braunkohle mit Eisen(II)-Sulfatlösung und Natronlauge kombiniert wird.

Die Nachteile der eisenhaltigen Katalysatoren bestehen darin, daß sie wegen ihrer geringen katalytischen Aktivität in großen Mengen dem zu konvertierenden Material zugesetzt werden müssen, was zu einem höheren Hydrierrückstandsanfall und zu hohen Ölverlusten führt.

Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse wurden in den folgenden Jahren neue Katalysatoren für die Kohle- und Schwerölhydrierung entwickelt.

So sind in Öldispersierte definierte Verbindungen des Chroms und anderer Schwermetalle vorgeschlagen worden (vgl. R. Bearden et. al Energy Progress 1 [1981] 1-4, S. 44-88). Der Katalysatorbedarf bei diesen Hydrierverfahren ist gegenüber den eisenhaltigen Katalysatoren geringer, aber die Kosten der sehr aufwendigen Katalysatorherstellung sind für einen Einwegkatalysator zu hoch. Weiterhin wird von der Herstellung eines chromhaltigen Katalysators berichtet (US 728485). Dabei wird eine aliphatische Polyhydroxyverbindung mit einer wäßrigen Chromsäurelösung verrührt, wobei sich ein Komplex bildet, welcher mit einem speziellen Kohlenwasserstoff gemischt und anschließend die Mischung mit H₂S behandelt wird. Der dabei entstehende Niederschlag wird als Katalysatorlurry verwendet.

Sowohl die Ausgangsstoffe als auch das Verfahren an sich sind für die Herstellung eines Sumpfphasekatalysators aus ökonomischen Gründen zu aufwendig.

In der DE-OS 3534565 wird ein Verfahren zur Verflüssigung von Kohle vorgeschlagen, das mit einem Katalysator arbeitet, der aus chromhaltigem Eisenerz in Kombination mit weiteren Verbindungen des Nickels und Aluminiums besteht. Dieser Katalysator muß jedoch vor seiner Verwendung als feingemahlene Pulver einer aufwendigen kostenintensiven Aktivierung unterzogen werden.

Ein weiteres Verfahren wird in der DE 3212389 beschrieben, bei dem Schwermetallsalzlösungen, z. B. Chromsalzlösungen, in Gegenwart des kohlestämmigen Materials in schwerlösliche Derivate überführt werden und anschließend das im Gemisch vorhandene Wasser abgetrennt wird. Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Abtrennung des Wassers zusätzliche Schwierigkeiten mit sich bringt und daß das abgetrennte ölhaltige Wasser Aufbereitungsprobleme verursacht.

Außerdem ist in der Literatur neben der Wirkung der Schwermetallverbindungen beschrieben worden, daß Zusätze von Magnesiumoxid keinen positiven Einfluß auf den Hydrierprozeß und damit auf die Ölbildung ausüben (vgl. Lissneur-Thau, Die Chemie der Braunkohle, Band I, S. 146, VEB Wilhelm-Knapp-Verlag, Halle, 1956).

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Hochdruckhydrierung von Kohle- und/oder Schweröl zu entwickeln, das mit einem billigen und hochaktiven Katalysator arbeitet und bei dem hohe Ausbeuten an Flüssigprodukten realisiert werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Hochdruckhydrierung von Kohle und/oder Schweröl mit einem Katalysator durchzuführen, der über den gesamten Prozeßverlauf eine hohe Aktivität gewährleistet und deshalb nur in geringen Mengen zugesetzt werden muß.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Hochdruckhydrierung von Kohle und/oder Schweröl, bei dem ein chromhaltiger Katalysator mit einem Schüttgewicht von weniger als 0,8 kg/l in die Kohlemaische bzw. in das Schweröl suspendiert wird, gelöst, indem ein aus entwässerten Dickschlamm hergestellter Katalysator, der 15 bis 60 Ma.-% Chromverbindungen in Kombination mit 7 bis 60 Ma.-% Magnesiumverbindungen enthält, verwendet wird.

Insbesondere hat es sich als besonders kostengünstig für die Gesamtökonomie des Hydrierverfahrens erwiesen, wenn erfindungsgemäß ein auf Basis von Gerbereischlämmen hergestellter Katalysator verwendet wird. Bei den Gerbereischlämmen handelt es sich um chrom- und magnesiumhaltige Abprodukte der Lederindustrie, die zum großen Teil derzeit keiner stoffwirtschaftlichen Verwertung zugeführt werden und größtenteils deponiert werden müssen. Neben Chrom- und Magnesiumverbindungen enthält der Katalysator im wesentlichen geringere Anteile an Verbindungen, wie z. B. des Natriums, Kaliums, Calciums, Schwefels, Siliziums und Eisens. Dabei liegen Chrom und Magnesium hauptsächlich in Form ihrer Hydroxide und/oder Oxide vor.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch den erfindungsgemäßen Einsatz eines Katalysators, der Chrom- und Magnesiumoxid und/oder das entsprechende Hydroxid enthält, hohe Konversionsraten an Kohle und Schweröl zu Flüssigprodukten realisiert werden. Die hohe Aktivität des Katalysators erlaubt eine Katalysatorkonzentration von 0,1 bis 3 Ma.-%, bezogen auf die wasserfreie Kohle bzw. Schweröl.

Der Katalysator, der als entwässelter Dickschlamm, vorzugsweise in Form eines feinteiligen Materials vorliegt, wird mit Kohle und Schweröl bzw. nur mit Schweröl zu einer homogenen Suspension verarbeitet und diese Suspension wird auf Druck gebracht, aufgeheizt und bei 400 bis 500°C und 15 bis 30 MPa in Gegenwart von Wasserstoff in einer Reaktionszone hydriert. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird anschließend in feste, flüssige und gasförmige Bestandteile getrennt. Bei der Kohlehydrierung können wahlweise auch nur gering entwässerte chrom- und magnesiumhaltige Dickschlämme mit einem Feststoffgehalt von mehr als 35 Ma.-% direkt mit der Kohle und dem Anmischöl angemaischt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt niedrige Katalysatorkonzentrationen, wodurch der Hydrierrückstandsanfall und die Ölverluste geringer werden und was zu folgenden weiteren Vorteilen führt:

- Die Ausbeute an Zielprodukten steigt.
- Die Rückstandsverwertung wird einfacher.
- Die Durchsatzmenge an suspendierter Kohle kann erhöht werden.
- Die Effektivität des Verfahrens verbessert sich.
- Der Aufwand für Katalysatorherstellung und Transport verringert sich.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß für eine kombinierte Kohle- und Schwerölhydrieranlage der gleiche Katalysator eingesetzt werden kann.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll an folgenden Beispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

Es wurden Hydrierversuche in einem 2-l-Pendelautoklaven durchgeführt.

Als Kohle kam Braunkohlenstaub (EGR-Staub, Zusammensetzung siehe Tabelle 1 a) zum Einsatz, als Anmischöl wurde ein Schwelmittelölrückstand (Zusammensetzung und Eigenschaften siehe Tabelle 2 a) verwendet.

Die Herstellung der Kohle-Öl-Maische erfolgte in einer Kugelmühle. Dabei wurde der erfindungsgemäße Katalysator (Zusammensetzung der Katalysatoren siehe Tabelle 3 a) in einer Konzentration von 1 Ma.-% (bezogen auf wasserfreie Kohle) zugegeben.

Zum Vergleich wurden Versuche mit dem Katalysator Lautmasse (Katalysatorkonzentration 5 Ma.-%) durchgeführt.

Das Anmischverhältnis Kohle zu Öl betrug 1:2. Für jeden Versuch wurden jeweils etwa 240 g Kohle, 480 g Öl und 2,2 g Katalysator eingesetzt.

Die Versuche im Autoklav erfolgten nach einem Standardprogramm:

Kaltdruck Wasserstoff	9,0 MPa
Reaktionsdruck	24,0–27,0 MPa
Versuchstemperatur	430 °C
Haltezeit bei 430 °C	15 min
Aufheizrate	5 grd/min.

Vom erhaltenen Reaktionsprodukt wurden die Anteile an Flüssigprodukt, Feststoff, Reaktionswasser, Gas und Verluste bestimmt. (siehe Tabelle 4)

Die Katalysatoren A–D wurden aus Gerbereiabschlämmen durch Sprühtrocknung hergestellt und wiesen eine Korngröße von $\leq 150 \mu\text{m}$ auf.

Der Katalysator E wurde durch Mischen von reinen Metallsalzen bzw. deren Oxiden hergestellt und stellt einen magnesiumfreien Chromkatalysator dar. Bei Lautamasse handelt es sich um ein Abprodukt, das bei der Herstellung von Tonerde in großen Mengen anfällt.

Tabelle 1a
Zusammensetzung EGR-Staub

Aschegehalt	12,5 Ma.-%
Wassergehalt	8,7 Ma.-%
Elementaranalyse C	56,4 Ma.-%
H	6,5 Ma.-%
N	0,3 Ma.-%
S	1,7 Ma.-%

Tabelle 2a
Zusammensetzung und Eigenschaften Schwellmittelölrückstand

Dichte (20 °C)	1,0068 g/ml
Stockpunkt	32,6 °C
Flammpunkt	138 °C
Wassergehalt	Spuren
Conradson test	9,6 %
Asphaltgehalt	4,5 %
Toluenunlösliches	0,24 %
Viskosität: b. 50 °C	83 mPa · s
b. 60 °C	46 mPa · s
Elementaranalyse C	84,7 Ma.-%
H	10,2 Ma.-%
N	0,2 Ma.-%
S	1,1 Ma.-%
Vakuumsiedekurve SB	289 °C
5 Vol.-%	310 °C
10 Vol.-%	322 °C
20 Vol.-%	342 °C
30 Vol.-%	362 °C
40 Vol.-%	387 °C
50 Vol.-%	411 °C
60 Vol.-%	436 °C
70 Vol.-%	467 °C
80 Vol.-%	508 °C
Siedeende	515 °C/81 Vol.-%

Tabelle 3a
Zusammensetzung der Katalysatoren

	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₄ ²⁻	weitere Elemente
Katalysator								
B	18,0	51,3	9,6	1,9	1,8	6,3	7,6	3,5
C	38,2	42,0	3,4	1,3	1,6	4,2	6,3	3,0
D	52,6	10,6	10,6	2,6	2,7	8,8	8,1	4,0
E	18,3	58,5	4,1	1,9	2,0	5,3	6,8	3,1
	54,2	—	8,2	2,9	3,1	9,2	18,4	4,0
Lautamasse	—	0,8	2,5	—	28,8	14,8	—	17,8
				(Al ₂ O ₃	35,3)			

Tabelle 4
Ergebnisse der Hydrierversuche

Katalysator	Katalysator- konzentration Ma.-%	Flüssigprodukt- ausbeute Ma.-%	Fest- stoffe Ma.-%	Wasser Ma.-%	Gas + Ver- luste Ma.-%
A	1	65,5	17,6	3,5	13,2
B	1	65,9	17,5	3,7	12,9
C	1	44,7	18,2	4,0	13,1
D	1	55,1	18,0	3,8	13,1
E	1	63,6	19,8	4,1	12,5
Lautmasse	5	63,0	20,8	3,6	12,6

Beispiel 2

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

Kaltdruck Wasserstoff	9,0 MPa
Reaktionsdruck	22–27,5 MPa
Aufheizrate	5 grd/min
Versuchstemperatur	430 °C
Haltezeit bei 430 °C	15 min
Einsatzproduktmenge (Schweröl)	etwa 700 g

700 g eines braunkohlenstämmigen Schweröls (Zusammensetzung und Eigenschaften siehe Tabelle 1b) wurden mit jeweils 1 Ma.-% des erfindungsgemäßen Katalysators bei etwa 80 °C gemischt. Der Kontakt 10927 wurde in einer Menge von 5 Ma.-% zugesetzt. (Zusammensetzung der Katalysatoren siehe Tabelle 2b). Der Kontakt 10927 wurde durch Tränkung des bei der Winkler-Vergasung anfallenden feinkörnigen Multiklonstaubs (C-Gehalt 65 Ma.-%, Aschegehalt 35 Ma.-%) mit Eisen(II)-sulfatlösung und 35%iger Natronlauge und anschließender Trocknung und Mahlung hergestellt. (vgl. J. Zogala, Freiburger Forschungshefte A36, 1955, S. 31). Alle eingesetzten Katalysatoren wiesen eine Korngröße $\leq 150 \mu\text{m}$ auf. Die Schweröl-Katalysatormischung wurde in den Autoklav gefüllt und bei Standardbedingungen hydriert. Nach erfolgter Abkühlung wurde das Reaktionsprodukt destilliert. Der Anteil der bis 350 °C abdestillierten Leicht- und Mittellöle diente zur Bewertung der eingesetzten Katalysatoren (siehe Tabelle 3b). Die Ergebnisse zeigen, daß die auf Basis chromhaltiger Abschlämme hergestellten Katalysatoren eine höhere Aktivität aufweisen als der unter der Bezeichnung Kontakt 10927 bekannte Multiklonstaubkatalysator.

Tabelle 1b
Zusammensetzung und Eigenschaften des Schweröls

Dichte (20 °C)	1,0190 g/ml
Stockpunkt	36 °C
Flammpunkt	115 °C
Conradsontest	9,6 %
Asphaltgehalt	6,4 %
Vakuumsiedekurve SB	292 °C
5 Vol.-%	318 °C
10 Vol.-%	331 °C
20 Vol.-%	350 °C
30 Vol.-%	374 °C
40 Vol.-%	399 °C
50 Vol.-%	425 °C
60 Vol.-%	440 °C
70 Vol.-%	493 °C
Siedende	518 °C/74 Vol.-%

Tabelle 2b
Zusammensetzung der Katalysatoren

	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₄ ²⁻	weitere Elemente
Katalysator								
A	18,0	51,3	9,8	1,9	1,8	6,3	7,6	3,5
B	38,2	42,0	3,4	1,3	1,6	4,2	6,3	3,0
C	52,6	10,6	10,6	2,6	2,7	8,8	8,1	4,0
D	18,3	58,5	4,1	1,9	2,0	5,3	6,8	3,1
E	54,2	—	8,2	2,9	3,1	9,2	18,4	4,0
Katalysator 10927	—	—	—	— (Na ₂ O)	4,3 (2,5)	—	3,6	89,6

Tabelle 3b
Hydrierergebnisse

Katalysator	Katalysator- konzentration Ma.-%	Leicht- und Mittelöle bis 350 °C siedend Vol.-%
A	1	49,7
B	1	50,0
C	1	49,8
D	1	49,4
E	1	46,3
10927	5	48,6

Beispiel 3

Es wurden Versuche zur Kohle- bzw. Schwerölhydrierung mit unterschiedlichen Katalysatorzusätzen (0,5 Ma.-%, 2,5 Ma.-%) bei gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt. Für den Katalysator B wurden folgende Ergebnisse gefunden:

Kohlehydrierung

Katalysator- konzentration Ma.-%	Flüssigprodukt- ausbeute %	Fest- stoffe %	Wasser %	Gas + Verluste %
0,5	64,3	18,3	4,0	13,4
1,0	65,9	17,5	3,7	12,9
2,5	67,1	16,3	3,6	13,0

Schwerölhydrierung

Katalysatorkonzentration Ma.-%	Leicht- und Mittelöle bis 350 °C siedend Vol.-%
0,5	48,8
1,0	49,8
2,5	51,0