

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **254 112 A3**

4(51) C 10 G 1/06
C 10 G 1/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 10 G / 262 239 2 (22) 24.04.84 (45) 17.02.88

(71) VEB „Otto Grotewohl“ Böhlen, Böhlen, 7202, DD

(72) Sommer, Holm, Dr. Dipl.-Chem.; Kunze, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Honeit, Ute, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Hydrobehandlung von kohlenstoffhaltigem Material

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrobehandlung von kohlenstoffhaltigem Material, bei dem einer Kohle-Öl-Suspension Polymere, insbesondere Polymerabfälle in Mengen bis 50 Ma.-% in zerkleinerter oder gelöster Form zugesetzt werden und dieses Gemisch bei 623 bis 753 K und 15–30 MPa in Gegenwart von Wasserstoff hydrierend behandelt wird. Es wird eine Steigerung der Ausbeute an Kraftstoffkomponenten und Chemierohstoffen erzielt.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Hydrobehandlung von kohlenstoffhaltigem Material durch hydrierende Behandlung einer Kohle-Öl-Suspension in Gegenwart von Wasserstoff bei 623 K bis 753 K und einem Wasserstoffdruck von 15 bis 30 MPa und anschließende destillative Aufarbeitung, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Kohle-Öl-Suspension vor der hydrierenden Behandlung Polymere, insbesondere Polymerabfälle in zerkleinerter Form oder aufgelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, in Mengenanteilen bis 50 Ma.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Ma.-%, bezogen auf die wasser- und aschefreie Kohle, zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß Polymere zugesetzt werden, die eine ceiling-Temperatur ≤ 723 K aufweisen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrobehandlung von kohlenstoffhaltigem Material, bei dem der Zusatz kohlenstoffhaltiger Abfallmaterialien eine Erhöhung der Ausbeute bewirkt.

Das Verfahren ist anwendbar in der kohleverarbeitenden Industrie, insbesondere zur Erhöhung der Ausbeute an Kraftstoffkomponenten und Chemierohstoffen bei der Kohlehydrierung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Polymerabfälle, beispielsweise Altgummi, wie etwa abgefahrenere Reifen, Schläuche, Riemchen u. ä., in den Verarbeitungsrückständen der Erdölverarbeitung aufgelöst werden können. Diese Auflösung, bei der verschiedene Arten von Lösungsmitteln in Anwendung kommen, wird bei Temperaturen bis 673 K durchgeführt, wobei das gewonnene Abbauprodukt nur als Bindemittel für verschiedene Verwendungszwecke oder als Zusatzstoff für Straßenbeläge und nicht für die Kraftstoffherstellung geeignet ist.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Altgummi durch eine Zersetzungsdestillation in Gasretorten innerhalb eines Temperaturbereiches von 673 K bis 1273 K unter normalem oder reduziertem Druck bzw. unter Dampfanwendung abzubauen. Es werden gasförmige, flüssige und feste Reaktionsprodukte erhalten. Die flüssigen Reaktionsprodukte sind aufgrund ihrer Eigenschaften nur sehr begrenzt als Kraftstoffkomponenten verwendbar, so daß praktisch sämtliche anfallenden Produkte energetisch verwertet werden.

Außerdem ist ein Verfahren bekannt (DD-AP 0 144 171), bei dem Polymerabfälle, bevorzugt Gummiabfälle, in Anteilen von 15 bis 50 Ma.-% in den Rückstandsprodukten der Erdölverarbeitung aufgelöst werden. Das entstandene Gemisch wird anschließend bei einer Temperatur von 723 bis 853 K und bei einem Druck von 0,05 bis 1,1 MPa einer Krackung zu Koks unterworfen. Dabei fallen gasförmige und flüssige Produkte an. Letztere sind bei entsprechender Nachbehandlung als Kraftstoffkomponenten geeignet.

Ein weiteres bekanntes Verfahrensprinzip der Nutzung von Polymerabfällen besteht darin, brennbare Stoffe und Polymerabfälle im Gemisch einer partiellen Oxidation im Verbrennungsofen zu unterziehen. Bei diesem Verfahren werden hauptsächlich brennbare Gase gewonnen. Besonders nachteilig erweisen sich die hohen Ofentemperaturen (> 1273 K) infolge der Polymerenverbrennung, wodurch es während des Betriebes zu Ofenschäden kommt.

Deshalb beruhen insbesondere neu entwickelte bekannte Verfahren darauf, daß Polymerabfälle im Gemisch mit anderen kohlenstoffhaltigen Materialien im Wirbelbett zu brennbaren Gasen und flüssigen Produkten umgesetzt werden.

Nach diesem Prinzip arbeitet ein Verfahren (DE-OS 2 422 256), bei dem Polymerabfälle gemeinsam mit brennbaren Stoffen einer thermischen Spaltung, ähnlich einer trockenen Destillation, in einem Wirbelschichtofen unterworfen werden. Als Trägergas dient ein Gasgemisch, welches neben Luft und/oder Inertgas rückgeführte prozeßeigene Gase enthält.

Bei diesem Verfahren werden koksartige Feststoffe und Aschen, flüssige Produkte und brennbare Gase erhalten. Die Feststoffe sind als Brennstoff nicht geeignet. Die flüssigen Produkte sind als Heizölkomponente einsetzbar und die gasförmigen Produkte werden teils zurückgeführt und teils als niederkalorisches Heizgas verwendet. Kraftstoffkomponenten werden nach diesem Verfahren nicht erhalten.

Des Weiteren wird ein Verfahren beschrieben (GB-PS 1 390 239), wonach gummiartige Polymere, insbesondere Gummiabfälle, einer Behandlung in Gegenwart von Wasserstoff bei Temperaturen von 370–480°C und Drücken von 35–210 bar in der Reaktionszone unterzogen werden. Bei diesem Verfahren werden durch den Molmassenabbau der Makromoleküle Kohlenwasserstofffraktionen gewonnen, die vorzugsweise einer energetischen Verwertung zugeführt werden.

Die Sumpffphasehydrierung von Kohle ist hinlänglich bekannt und wurde bereits im großen Maßstab technisch betrieben (W. Krönig in Falbe, Chemierohstoffe aus Kohle, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1977, S. 69 ff.).

Bei diesem Verfahrensprinzip wird feinkörnige Kohle, gegebenenfalls Katalysator sowie ein Anmischöl zu einer Maische verrührt, diese Maische auf Druck gebracht, aufgeheizt und bei etwa 623 bis 753 K im Druckbereich von 15 bis 30 MPa in Gegenwart von Wasserstoff hydriert.

Bei den verwendeten Anmischölen handelt es sich in der Regel um prozeßeigene Öle.

Des Weiteren ist beschrieben, als Anmischöle Rückstände der Erdölverarbeitung einzusetzen (DE-PS 3030723, DE-PS 3311552).

Es hat sich auch als günstig erwiesen, der Kohlemaische bestimmte flüssige Kohlenwasserstoffe, die eine Wasserdonorfunktion erfüllen, zusätzlich beizumischen (DE-PS 2823812, DE-PS 3225029, DE-PS 3325128).

Diese Kohlenwasserstoffe wie z. B. Tetralin oder Anthracenöle sind jedoch relativ kostenintensiv und in großen Mengen nicht immer verfügbar, so daß sich ihre Wiederverwendung und damit ihre Abtrennung aus dem Hydrierprodukt, ggf. verbunden mit einer Aufhydrierung, erforderlich macht. Aus diesen Gründen ist die Durchführung solcher Kohleverflüssigungsverfahren mit hohen Kosten belastet.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein wirtschaftliches Verfahren zur Hydrobehandlung von kohlenstoffhaltigen Materialien zu entwickeln, bei dem eine Verwertung von kohlenstoffhaltigen Abfallstoffen möglich ist und eine hohe Ausbeute an Kraftstoffkomponenten realisiert wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

— Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem durch Zusatz von speziellen kohlenstoffhaltigen Materialien die Flüssigproduktausbeute bei der Hydrierung von Kohle erhöht wird.

Der höchste Anteil an niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen wird bei Einsatz von Polymeren in der Kohlehydrierung erhalten, wenn die ceiling-Temperatur der Polymeren unterhalb der Reaktionstemperatur der Kohlehydrierung liegt.

Außerdem sind gerade die Polymeren für den Einsatz in die Kohlehydrierung geeignet, die in aromatische, naphthenische bzw. in verzweigte paraffinische Produkte zerfallen, da diese gebildeten niedrigsiedenden Verbindungen sich besonders aufgrund ihrer Eigenschaften (z. B. hohe Oktanzahl, Siedepunkt $< 423\text{ K}$) hervorragend als Kraftstoffkomponenten eignen. Gegebenenfalls sind diese Verbindungen auch als Chemierohstoffe verwendbar.

Die im Prozeß der Kohlehydrierung aus den Polymerabfällen gebildeten naphthenischen und aromatischen Verbindungen wirken unter den hydrierenden Bedingungen außerdem als Wasserstoffüberträger. Die Wasserstoff-Transfer-Reaktion zur Kohle wird dadurch erleichtert, was einen schnelleren und vollständigeren Molekularmassenabbau der Kohlemoleküle zu flüssigen Kohlenwasserstoffen bewirkt. Gleichzeitig wird die Bildung von Polykondensationsprodukten (z. B. Asphaltene) inhibiert.

Durch den erfindungsgemäßen Zusatz von Polymerabfällen als gemahlene Gut oder als Lösung zur Kohle-Öl-Suspension und deren Hydrierung nach bekannten Verfahren wird die Flüssigproduktausbeute der Kohlehydrierung erhöht. Es werden vorwiegend mehr Produkte im Siedebereich der Benzinfraktion (223 K bis 473 K) und leichte Mittelölfractionen erhalten. Diese Produkte sind als Kraftstoffkomponenten und als Chemierohstoffe geeignet.

Weiterhin wird durch den erfindungsgemäßen Einsatz von Polymerabfällen in die Kohlehydrierung eine relativ rückstandsarme Verwertung im Gegensatz zu bekannten Verfahren der Polymerabfallverwertung erreicht.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachfolgend anhand eines Beispiels näher erläutert werden.

120 g vorgetrocknete und feingemahlene Braunkohle mit einem Aschegehalt von 13 Ma.-%, einem Wassergehalt von 2 Ma.-% und einem maximalen Korndurchmesser von 0,4 mm wurde mit 120 g eines Schwelereimittelölrückstandes als Anmaischöl (Analysewerte in Tabelle 1), mit 6,1 g eines Eisenoxiddkatalysators, das entspricht ca. 6 Ma.-%, bezogen auf die wasser- und aschefreie Kohle, und mit ca. 9,2 g Polystyrenpulver, das entspricht 9 Ma.-%, bezogen auf die wasser- und aschefreie Kohle, mit einer maximalen Korngröße von 0,5 mm zu einer Kohlemaische verrührt.

Um die höhere Flüssigproduktausbeute bei Zusatz von Polymeren nachzuweisen, wurde ein Vergleichsversuch mit gleichen Mengen an Einsatzprodukten und gleichen Reaktionsparametern ohne Polymerenzusatz durchgeführt.

Nachfolgend die weitere Behandlung der Einsatzproduktgemische:

Die Kohlemaische wurde in einem Schüttelautoklav bei 733 K und einem Wasserstoffdruck von 27,5 MPa 60 Minuten hydrierend behandelt. Das erhaltene Produkt wurde abgekühlt und danach einer destillativen Trennung unterzogen. Dabei wurden die Leichtöle und ein Teil der Mittelöle bis 523 K bei Normaldruck abdestilliert. Diese abdestillierten Ölmengen wurden als Hydrierausbeute bezeichnet und sind in Tabelle 2 angegeben.

Aus Tabelle 2 geht eindeutig hervor, daß die Hydrierausbeute bei Zusatz von Polystyren ansteigt.

Tabelle 1

Analyse des Schwelereimittelölrückstandes

Dichte (bei 323 K)	0,983
Stockpunkt	305 K
Flammpunkt	438 K
Asphaltengehalt	3,1 Ma.-%
Viskosität (313 K)	39,4 m · Pa · s
(333 K)	11,1 m · Pa · s
Wassergehalt	—
Siedebeginn	417 K
5 Vol.-% bei	562 K
50 Vol.-% bei	668 K

Tabelle 2
Hydrierausbeute in Abhängigkeit von Polymerenzusatz

		Vergleichsversuch ohne Polymerenzusatz	mit 9 Ma.-% Polystyrenzusatz
Temperatur	(K)	733	733
H ₂ -Druck	(MPa)	27,5	27,5
Reaktionszeit	(min)	60	60
Katalysatorkonzentration	(Ma.-%)	6	6
Hydrierausbeute (Siedepunkt ≤ 523 K)	(g)	66,5	75