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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. April 2010 (29.04.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/045928 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C10G 1/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2009/001457

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Oktober 2009 (17.10.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 052 562.6
21. Oktober 2008 (21.10.2008) DE
10 2008 053 578.8
22. Oktober 2008 (22.10.2008) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **HOCHSCHULE MERSEBURG (FH)** [DE/DE]; Geusaer Strasse, 06217 Merseburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SEITZ, Mathias** [DE/DE]; Gartenstrasse 6, 06618 Naumburg (DE). **SCHWIEGER, Wilhelm** [DE/DE]; Schwedenstrasse 16, 91080 Spardorf (DE). **SCHWAB, Andreas Veit** [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Strasse 3, 91502 Erlangen (DE).

(74) Anwalt: **SPERLING, FISCHER & HEYNER**; Bruno-Wille-Str. 9, 39108 Magdeburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

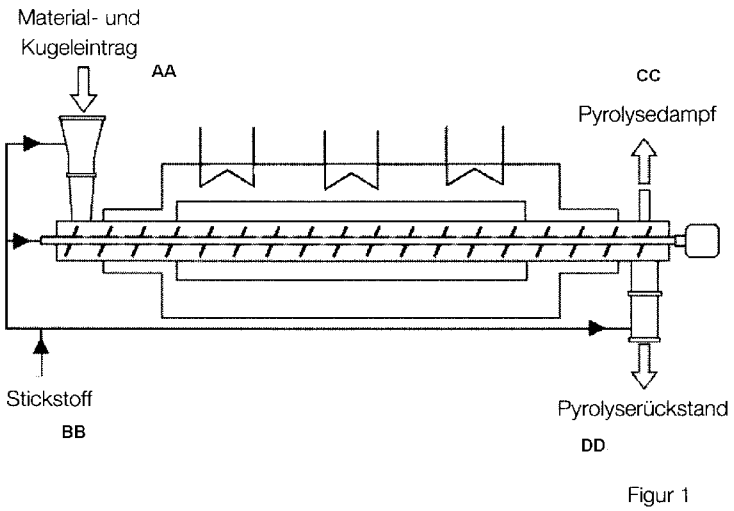
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title**: METHOD FOR THE CATALYTIC CONVERSION OF SOLID-LIKE HYDROCARBONS

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN UMSETZUNG VON FESTSTOFFARTIGEN KOHLENWASSERSTOFFEN



Figur 1

AA... Material and sphere feed
BB... Nitrogen
CC... Pyrolysis vapor
DD... Pyrolysis residue

(57) **Abstract**: The invention relates to a method for the catalytic conversion of solid-like hydrocarbons, wherein the solid-like hydrocarbons pass through grinding, drying, and primary and secondary reaction processes. The grinding bodies are molded bodies having a carrier material which forms a molded body core and to which the catalyst material is applied. The solid-like hydrocarbons to be converted and the catalytically active material, which is present in the form of the molded bodies, are brought into contact with each other. According to the invention, the grinding, drying, and primary and secondary reaction processes take place simultaneously in that the solid matter is dried and ground simultaneously, a solid-solid reaction of organic solid matter of the solid-like hydrocarbons and solid catalyst is carried out, and the developing gaseous or liquid products are further cleaved and/or converted in secondary reactions on the catalyst surface. The invention is used in particular for the material use of brown coals and/or biomass and/or plastics, such as thermoset materials and thermoplastics, and/or oil coke and/or oil sands and/or oil shale in refining plants.

(57) **Zusammenfassung**:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2010/045928 A2

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)*

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Umsetzung von feststoffartigen Kohlenwasserstoffen, bei dem die feststoffartigen Kohlenwasserstoffe einen Mahl-, Trocken-, Primär- und Sekundärreaktionsprozess durchlaufen. Dabei sind als Mahlkörper Formkörper mit einem einen Formkörperkern bildenden Trägermaterial vorgesehen, auf dem Katalysatormaterial aufgebracht ist. Die umzusetzenden feststoffartigen Kohlenwasserstoffe und das katalytisch aktive Material, welches in Gestalt der Formkörper vorliegt, werden miteinander in Kontakt gebracht. Erfindungsgemäß laufen Mahl-, Trocken-, Primär- und Sekundärreaktionsprozess simultan ab, indem der Feststoff simultan getrocknet und gemahlen wird, eine Feststoff-Feststoffreaktion von organischem Feststoff der feststoffartigen Kohlenwasserstoffe und festem Katalysator erfolgt und austretende gasförmige oder flüssige Produkte in Sekundärreaktionen an der Katalysatoroberfläche weiter gespalten und/oder konvertiert werden. Die Erfindung dient insbesondere zur stofflichen Verwertung von Braunkohlen und/oder Biomasse und/oder Kunststoffen, wie zum Beispiel Duroplasten und Thermoplasten, und/oder Petrokoks und/oder Ölsande und/oder Ölschiefer in Veredelungsanlagen.

Verfahren zur katalytischen Umsetzung von feststoffartigen Kohlenwasserstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Umsetzung von feststoffartigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur stofflichen Verwertung von Braunkohlen und/oder Biomasse und/oder Kunststoffen, wie zum Beispiel Duroplasten und Thermoplasten, und/oder Petrokoks und/oder Ölsande und/oder Ölschiefer in Veredelungsanlagen.

Um Braunkohle stofflich zu verwerten, wurden in der Vergangenheit vier wesentliche Wege aufgezeigt. Der erste Weg ist die Koksherstellung, bei dem unter Inertbedingungen Kokereigas, Teer und Koks anfällt. Hauptprobleme hier sind jedoch die Qualität des anfallenden Kokses und die relativ geringen Mengen an flüssigen und gasförmigen Wertprodukten, da der Prozess eine nachträgliche Inkohlung darstellt, bei dem lediglich Seitenketten der Kohlemoleküle abgetrennt werden und als Produkt anfallen. Bei der Kohleverflüssigung wird Kohle getrocknet, mit Ölen angemaischt und in einem Reaktionsprozess hydriert. Dabei wird die Kohle thermisch gespalten und die entstehenden Radikale werden mit Wasserstoff abgesättigt. Die Produktausbeute ist hier deutlich größer, doch ist die Wirtschaftlichkeit aufgrund benötigten Wasserstoffs und der komplexen Kohleaufbereitung im Vergleich zu Erdöl deutlich im Nachteil. Die bei diesem Prozess entstehenden Öle können als Flüssigprodukt zu Kraftstoff, die Restprodukte zu Koks verarbeitet werden. Die Kohlevergasung und Verwertung des Synthesegases nach Fischer-Tropsch stellt derzeit eines der interessantesten Verfahren dar. So werden in Südafrika moderne Anlagen betrieben (SASOL), um vom Rohstoff Erdöl unabhängig zu sein. Ähnliche Bestrebungen finden derzeit in China statt. Bei der Kohlevergasung wird Kohle mit Wasser und Sauerstoff zu Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid (Synthesegasgleichgewicht) umgesetzt. Die anfallenden Gase können dann zum Beispiel zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen (Synthesebenzin) verwendet werden. Bei diesem Prozess handelt es sich damit um ein Verfahren, bei dem die Kohle zu kleinstmöglichen Bauteilen zerlegt und wieder neu zusammengesetzt wird. Speziell bei der Verwertung von eozänen Braunkohlen, die einen hohen Bitumen-Anteil besitzen, ist die Extraktion von Wachsen ein interessantes Verfahren, da hier aus der Braunkohle direkt Produkte mit hoher Wertschöpfung gewonnen werden können. Ein Zerlegen in kleinste Bauteile bleibt hier aus. Stattdessen nutzt man gezielt die Zusammensetzung der Kohle. Nachteilig ist, dass der Großteil der Kohle (nicht extrahierbarer Anteil) thermisch verwertet werden muss (ROMONTA). Betrach-

tet man die einzelnen Verfahren, so stellt man fest, dass kein Verfahren zur Verfügung steht, welches speziell die Inhaltsstoffe der eozänen Braunkohlen mit einer Ausbeute von höher als 30 Prozent stofflich nutzt. Mit der Extraktion werden weniger als 30 Prozent Wachse gewonnen; mit der Kohlevergasung, Kohleverflüssigung und Koksherstellung wird nicht auf die spezielle bitumenreiche Zusammensetzung als Wertprodukt eingegangen.

Nicht nur auf dem Gebiet der Braunkohle gibt es Bestrebungen, aus kohlenwasserstoffhaltigen Bestandteilen Wertstoffe zu gewinnen. So wird in der DE 100 49 377 A1 eine katalytische Erzeugung von Dieselöl und Benzinen aus kohlenwasserstoffhaltigen Abfällen und Ölen beschrieben, die aufgrund der Wahl der Katalysatoren und der Verfahrenstechnik mit einer Reaktortemperatur von 350 °C auskommt und dadurch eine Dieselausbeute von über 80 Prozent oder eine kombinierte Diesel- und Benzinerzeugung aus Kunststoffen, Abfallölen und Fetten von 65 Prozent Diesel und 15 Prozent Benzin ermöglicht. Die Anlage lässt sich gut dezentral bauen und vereint in dem Katalysator die katalytische Crackung, Stabilisierung und Entchlorung von den Chloranteilen des PVC.
Bei dem Verfahren wird ein Katalysator aus Natriumalumosilikaten in einem Umlaufverdampfer im Kreislauf in einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff, wie Thermoöl, Grundöl oder Bunker-C-Öl, verrührt und es werden in dem Reaktorteil unter der Destillationsanlage die Kunststoffe, Fette, Öle und andere kohlenwasserstoffhaltige Abfälle zugegeben. Der Katalysator wird dabei mit den festen Reststoffen als Abfall aus dem Reaktor ausgetragen und muss entsorgt werden. Dieses Verfahren ist jedoch für die Anwendung bei organischen Feststoffen, wie Braunkohle und Biomasse, nur bedingt geeignet und letztlich sowohl hinsichtlich der Kosten als auch der Anzahl der notwendigen Verfahrensschritte zu aufwendig.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur stofflichen Verwertung von Feststoffen, insbesondere von Braunkohlen und/oder Biomasse und/oder Kunststoffen, wie zum Beispiel Duroplasten und Thermoplasten, und/oder Petrokoks und/oder Ölsande und/oder Ölschiefer zu entwickeln, das die besonderen Eigenschaften dieser Stoffe für eine hohe stoffliche Ausbeute an Wertprodukten nutzt. Dieses Verfahren soll mehrere Prozessschritte zu einem zusammenfassen, wobei der Katalysator von den festen Reststoffen abgetrennt, regeneriert und wiederverwendet werden kann.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur katalytischen Umsetzung von feststoffartigen Kohlenwasserstoffen gelöst, bei dem die feststoffartigen

Kohlenwasserstoffe einen Mahl-, Trocken-, Primärreaktions- und Sekundärreaktionsprozess durchlaufen, wobei als Mahlkörper Formkörper mit einem einen Formkörperkern bildenden Trägermaterial vorgesehen sind, auf dem Katalysatormaterial aufgebracht ist. Das umfasst neben der Aufbringung des Katalysators auf Trägerkörpern aus einem Trägermaterial auch die Möglichkeit, dass das Trägermaterial und Katalysatormaterial identisch und der Mahlkörper vollständig aus Katalysatormaterial geformt ist und somit das Katalysatormaterial beispielsweise in Form von Mahlkugeln vorliegt. Die umzusetzenden feststoffartigen Kohlenwasserstoffe als feste kohlenstoffhaltige Reaktanten und das katalytisch aktive Material, welches in Gestalt von vorzugsweise sphärischen Formkörpern vorliegt, bestehend aus jeweils einem Formkörperkern und dem an der Phasengrenze angebrachtem, katalytisch aktivem Material, werden bei dem Verfahren miteinander in Kontakt gebracht. Erfindungsgemäß laufen der Mahl-, der Trocken-, der Primär- und der Sekundärreaktionsprozess simultan ab, indem der Feststoff simultan getrocknet und gemahlen wird, eine Feststoff-Feststoffreaktion von organischem Feststoff der feststoffartigen Kohlenwasserstoffe und festem Katalysator erfolgt und austretende gasförmige oder flüssige Produkte in Sekundärreaktionen an der Katalysatoroberfläche weiter gespalten und/oder konvertiert werden. Der vorteilhafte simultane Ablauf von Mahl-, Trocken-, Primär- und Sekundärreaktionsprozess ist möglich, da die Mahlkörper mit dem Katalysatormaterial in allen Prozessschritten wirken. Als Sekundärreaktionen können zum Beispiel Reformierungsreaktionen, Wasserstoffübertragungsreaktionen oder durch Entschwefelungskomponenten Hydrotreating-Reaktionen zur Bildung von Schwefelwasserstoff aufgeführt werden.

Vorteilhaft werden bei der Feststoff-Feststoffreaktion von organischem Feststoff, der feststoffartige Kohlenwasserstoffe enthält, mit dem festen Katalysator Teile des organischen Feststoffes mechanisch gemahlen und abgespalten.

Als Trägermaterialen für den Katalysator kommen alle Werkstoffe in Frage, wie zum Beispiel Glas, Stahl und Keramik. Als Katalysatormaterial können sowohl Feststoffsäuren als auch Feststoffbasen oder beides zusammen verwendet werden. Besonders bevorzugt wird als Mahlkörper katalytisch aktives Verbundmaterial verwendet, das aus einem Formkörper besteht, der jeweils einen Formkörperkern aus einem Trägermaterial und mindestens eine katalytisch aktive Schicht aufweist, welche Zeolith-Materialien beziehungsweise zeolithbasierte Materialien enthält. Dabei kann die katalytisch aktive Schicht einerseits als geschlossene Schicht vorliegen, andererseits besteht aber auch die Möglichkeit, dass nur Teilbereiche des Formkörperkerns mit der katalytisch aktiven Schicht versehen werden.

Der Formkörperkern besteht vorzugsweise aus einem metallischen oder keramischen Trägermaterial oder einem Gemisch aus beidem. Der Formkörperkern kann auch aus Glas, zum Beispiel in Form von Glaskugeln, bestehen. Die mindestens eine katalytisch aktive Schicht besteht bevorzugt aus einem aciden Zeolith oder aciden zeolithbasierten Materialien. In einer Ausführungsvariante enthält die katalytisch aktive Schicht neben den zeolithbasierten Materialien weitere Katalysatorkomponenten, die zur Steuerung der Sekundärreaktionen aufgebracht sind, insbesondere Hydrotreatingkatalysatoren oder Reformierkatalysatoren.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist das Trägermaterial dicht ausgebildet. In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist das Trägermaterial jedoch porös, bevorzugt makroporös, ausgebildet. Der Vorteil der porösen Ausbildung des Trägermaterials besteht darin, dass der Trägerkörper beziehungsweise der Formkörperkern Vertiefungen aufweist, wodurch die Abrasion des in den Vertiefungen sitzenden Katalysators vermindert wird, da der Katalysator in den Vertiefungen bei Mahlkörperkontakten unberührt bleibt.

Das Aufbringen der katalytisch aktiven zeolithischen beziehungsweise zeolithbasierten Schicht, bestehend aus Zeolithtypen wie FAU, LTA, MFI im Einzelnen oder deren Mischungen, kann durch verschiedene Verfahren, wie zum Beispiel das sogenannte Coating (Dipp-, Slurry- oder Spin-Coating), oder aber durch Aufkristallisation auf der externen Trägeroberfläche erfolgen.
In einer bevorzugten Ausführungsvariante erfolgt das Aufbringen der katalytisch aktiven Schicht, indem

a) eine Reaktionsmischung angefertigt wird, die eine molare Zusammensetzung von $a_1\ Na_2O : a_2\ K_2O : b\ Al_2O_3 : 10\ SiO_2 : 1500\ H_2O$, wobei $a_1 + a_2 = 90$, $a_1 = 9$ oder 20 und $b = 0{,}125$ bis 3 aufweist,
b) das unbeschichtete Trägermaterial des Formkörperkerns in die Reaktionsmischung gelegt wird,
c) das Trägermaterial in der Reaktionsmischung evakuiert wird, so dass das Trägermaterial vollständig von Reaktionsmischung umgeben ist,
d) in einem Kristallisationsschritt der Zeolith auf der Oberfläche des Trägermaterials synthetisiert wird und
e) eine Produktentnahme erfolgt.

Bevorzugt ist für a_1 ein Wert im Bereich zwischen 60 bis 85 und für b ein Bereich von 1 bis 2,5 vorgesehen. Besonders bevorzugt ist für a_1 ein Wert von 70 und für b ein Wert von 1,6 vorgesehen.

Die Mahlkörper können verschiedenartig, zum Beispiel kugelförmig, zylinderförmig oder als Ovale, ausgebildet sein. Aufgrund der Ausbildung des Katalysators als Einheit von Mahlkörper und Katalysatormaterial besteht die Möglichkeit, den Katalysator vorteilhaft im Kreislauf zu führen. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgt in einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens in einem Abscheider ohne zusätzlichen Einsatz von Stoffen. Zur Steuerung der Primär- und Sekundärreaktionen können vorteilhaft Inert- oder Reaktionsgase, insbesondere Wasserdampf und/oder Methanol und/oder Wasserstoff, verwendet werden.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen mit Bezugnahme auf die zugehörigen Zeichnungen. Es zeigen:

Figur 1: eine Prinzipdarstellung eines Drehrohrreaktors mit innerer Schnecke,
Figur 2: eine schematische Darstellung eines Kombi-Reaktors mit Trocknung und Siebung an einem Antrieb,
Figur 3: ein Schema zur Stofftrennung durch Kondensation nach dem Reaktor,
Figur 4: einen prinzipiellen Weg zu den katalytisch aktiven Materialien,
Figur 5: ein Röntgendiffraktogramm für die Aufkristallisation von einer FAU-Zeolithstruktur auf Keramik-Formkörpern und
Figur 6: Röntgendiffraktogramme für die Aufkristallisation von einer templathaltigen MFI-Zeolithstruktur auf Glas-Formkörpern in Abhängigkeit der Synthesezeit.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll nachfolgend näher am Beispiel der stofflichen Verwertung von eozänen Braunkohlen erläutert werden, ohne die Erfindung darauf einzuschränken.

Um die Grundidee des erfindungsgemäßen Verfahrens zu verdeutlichen, soll eine Parallele zur Erdölaufarbeitung gezogen werden. Bei der Erdölaufarbeitung wurde erreicht, dass mit Hilfe von Katalysatoren die schwer siedenden Bestandteile in leicht siedende Bestandteile gespalten (gecrackt) werden, so dass eine höhere Ausbeute an Grundstoffen für die chemische Industrie und für Kraftstoffe gewonnen werden konnten. Das katalytische Cracken (FCC) bzw. das Hydro-Cracken löste das bislang übliche Verfahren der thermischen Spaltung ab. Auf dem Kohlesektor ist die Entwicklung beim thermischen Cracken (Kohleverflüssigung) stehen geblieben. Es ist jedoch offensichtlich, dass der Einsatz von Crack-Katalysatoren zu einer ähnlichen Entwicklung wie beim Erdöl-Cracken führen kann. Verschiedene Untersuchun-

gen stellten zwar eine katalytische Wirkung bei der Kohlevergasung fest, doch hinsichtlich einer Spaltung unter Inertbedingungen oder milden Reaktivbedingungen (unter Wasserstoff, Methanol, aber keinem beziehungsweise einem geringen Anteil Sauerstoff) mit dem Ziel einer stofflichen Verwertung liegen keine industriell tauglichen Ergebnisse vor. Dies liegt an dem Problem, dass die katalytisch aktive Substanz Kohlebestandteile spaltet, dann aber inaktiv auf den Reststoffen zurückbleibt, so dass der Kontakt zu weiterem spaltfähigem Material verwährt wird. Bei einem Verfahren zum katalytischen Spalten von Braunkohlen soll daher auf die Erneuerung der Grenzfläche Kohle/Katalysator eingegangen werden. Die stoffliche Verwertung von Braunkohlen und/oder Biomasse und/oder Kunststoffen, wie zum Beispiel Duroplasten und Thermoplasten, und/oder Petrokoks und/oder Ölsande und/oder Ölschiefer auf der Basis der katalytischen Spaltung und unter der Verwendung geeigneter Reaktions- beziehungsweise Inertgase als Atmosphäre ist Gegenstand des Verfahrens. Da gerade Braunkohle einen geringen Inkohlungsgrad und damit lediglich ein- bis zweifach kondensierte Aromaten mit viel aliphatischen Resten aufweist, ist eine hohe Produktausbeute zu erwarten. Steinkohle hingegen, die einen höheren Inkohlungsgrad aufweist, ist schwerer spaltbar. Das Verfahren kann von der Braunkohle auf nachwachsende Rohstoffe und das Recycling von Kunststoffen, Petrokoksbestandteilen und/oder Ölsandbestandteilen und/oder Ölschieferbestandteilen übertragen werden, da auch hier Material mit einem relativ geringen Inkohlungsgrad (zum Beispiel HC-Verhältnis > 0,8) vorliegt.

Das Funktionsprinzip ist analog dem des katalytischen Crackens von Erdöl. Da Kohle im Gegensatz zu Erdöl einen Feststoff darstellt, muss jedoch ein anderes, neuartiges Reaktorkonzept gewählt werden. Folgende Aufgaben müssen beim Verfahren gelöst werden: Pyrolyseprozess

a) Betrieb unter Inert- beziehungsweise Reaktionsgasbedingungen (Stickstoff, Methanol, Wasserstoff),
b) Förderung von Feststoffen im Reaktor (kontinuierlicher Betrieb),
c) stetige Erneuerung der Kontaktfläche Kohle/Katalysator (simultaner Mahlprozess),
d) Zerkleinerung des Feststoffs,
e) Abtrennung des Wassers aus dem Koks,
f) Abtrennung der Produkte,
g) mögliche Abtrennung Restkoks/Katalysator über ein Sieb (zum Beispiel Rollensieb am Reaktorende, gekoppelt mit dem Drehrohr) und

h) mögliche Vortrocknung der Kohle in einem vorgelagerten Drehrohrofen ohne Katalysator, der gegebenenfalls ebenfalls an den Antrieb des Reaktors gekoppelt ist.

Als Reaktor, der diesen Bedingungen gerecht wird, bietet sich zum einen ein Wirbelschichtreaktor, ein Kugel-Mühlen-Reaktor, ein Drehrohrofen (mit Mahlkugeln) oder ein Kugelkreislaufreaktor an. Die Varianten zeichnen sich hinsichtlich ihrer zusätzlichen mechanischen Kontaktierungen und durch Mischung von Katalysator (ist auf den Kugeln aufgebracht) und Kohle sowie der leichten Abtrennung beider Feststoffe aus. Eine Prinzipdarstellung eines Drehrohrreaktors mit innerer Schnecke ist in Figur 1 skizziert, wobei ein derart aufgebauter Laborreaktor ursprünglich für das Recycling von Elektronikschrott, jedoch ohne Katalysator, entwickelt wurde. Die Figuren 2 und 3 zeigen den Verfahrensablauf schematisch. Über eine Schleuse werden kontinuierlich Feststoffe und Kugeln, die mit dem Katalysator beschichtet werden sollen, in den Reaktor eingebracht. Im Reaktorinneren kann sich eine Förderschnecke befinden, die das Material in Richtung Reaktorausgang fördert. Es bildet sich ein segregiertes System aus, bei dem die Gasphase als Strömungsrohr und die Feststoffphase als Rührkessel betrachtet werden kann. Der eigentliche Crackprozess findet dabei an der Oberfläche des Katalysators statt, der auf die Kugeloberfläche, zum Beispiel auf Glaskugeln, aufgebracht ist. Der Vorteil hierbei besteht in der zusätzlich eingebrachten mechanischen Energie, die zu einer erneuerbaren, intensiven Ausbildung einer Grenzfläche zwischen Kohle/Katalysator führt. Am Reaktorausgang werden ebenfalls über eine Schleuse das feste Restprodukt (Asche, Koksanteile), die Katalysatorkugeln und Reaktionsgase ausgebracht. Günstige Voraussetzungen für die Trennung von Koks und Katalysator liegen insbesondere dann vor, wenn die kohlenstoffhaltigen Materialien, die umgesetzt werden sollen, einerseits und die die zeolithbasierten Materialien enthaltenden Formkörper (zum Beispiel Katalysatorkugeln) andererseits durch unterschiedliche Größe und/oder Dichte charakterisiert sind. Die Trennung Koks/Katalysator kann mit Hilfe eines an den Reaktor gekoppelten Rollensiebs erfolgen, so dass kein separater Antrieb nötig ist. Die Katalysatorkugeln können anschließend regeneriert und erneut dem Reaktor zugeführt werden. Das System ähnelt damit einem Drehrohrofen, wie er in der Baustoffindustrie üblich ist. Für Kohlezudosierung und Koks-/Ascheaustrag werden Schleusen verwendet. Inertgase (gegebenenfalls auch Reaktionsgase) werden im Schleusensystem eingebracht (Spülung), so dass keine gebildeten Gase entweichen können.

Einfluss des Reaktionsgases auf die Pyrolyse

Aus der Literatur ist bekannt, dass das Reaktionsgas einen entscheidenden Einfluss auf die Umsetzung von Kohle besitzt. Das bedeutet, dass - analog zum reinen Pyrolyseprozess unter Inertgasatmosphäre - der Einfluss der Reaktionsatmosphäre auf die Ausbeute an Wertprodukt einen deutlichen Einfluss hat. Als mögliche Gase können zum Beispiel Wasserdampf, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methanol dienen. Sekundärreaktionen (wie Crackprozesse der austretenden flüchtigen Stoffe, Isomerisierungen und Alkylierungen und so weiter) können zu einem olefinreicheren und verzweigtkettigeren Produktspektrum beitragen (höhere Oktanzahl). Der Braunkohlenteer wird damit simultan zu der Primärspaltung zu niedermolekularen höherwertigen Produkten umgesetzt. Prozesswasser vermindert bei der Reaktion die Desaktivierung (Koksbildung) und führt nach einer Kondensation zu einer Trennung der wasserlöslichen, der wasserunlöslichen und der Gasprodukte. Der eingesetzte Rohstoff muss damit nicht vollständig getrocknet werden, wodurch Energie eingespart wird. Der Trennungsaufwand wird durch die Dreiphasentrennung vermindert. Der Einsatz eines externen zusätzlichen Trennmittels kann entfallen. Der Reaktor kann als Energiezufuhr (die Spaltung läuft endotherm ab) die Regeneration der Katalysatorkugeln nutzen. Dabei wird der Koks, der entweder auf und in den Katalysatormahlkörpern vorhanden ist, oder der gebildete Koks, der als Feststoff mit den Katalysatormahlkörpern als feiner Feststoff aus dem Reaktor ausgetragen wird, in einem Regenerator verbrannt. Idealerweise wird der Reaktor dadurch autotherm betrieben. Eine Regelung, bei der entsprechend der autothermen Fahrweise viel Koks in den Reaktor zugeführt wird, ist vorzusehen (Regenerator ist oben nicht eingezeichnet). Eine Beheizung kann alternativ auch über eine Verbrennung der Pyrolysegase, aber auch extern über Erdgas und -öl erfolgen. Als Produkte fallen beim Einsatz von bitumenreicher Braunkohle vor allem Kohlenwasserstoffe im Bereich C1 bis C8 und Koks an, wie in den Tabellen 1 und 2 gezeigt wird, wobei in Tabelle 1 die Stoffanteile der Produkte bei eingesetzter Braunkohle ohne Katalysator und in Tabelle 2 die Produkte bei eingesetzter Braunkohle mit Katalysator jeweils unter Inertbedingungen dargestellt sind.

Tabelle 1: Stoffanteil der Produkte bei eingesetzter Braunkohle ohne Katalysator unter Inertbedingungen

Stoff	Anteil
Rohbraunkohle	1
Wasser	0,55
BTX-Aromate	0,011
Phenole/Cresole	<0,001
Naphtha	0,003
Olefine	<0,001
Koks	0,25
Rest	0,185

Tabelle 2: Stoffanteil Produkte/eingesetzter Braunkohle mit Katalysator unter Inertbedingungen

Stoff	Anteil
Rohbraunkohle	1
Wasser	0,55
BTX-Aromate	0,096
Phenole/Cresole	0,0046
Naphtha	0,0162
Olefine	0,004
Koks	0,254
Rest	0,0752

Die Produkte entstehen entweder durch die Primär- und Sekundärreaktionen. Weiterhin entstehen sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Phenole und Cresole, wie aus Tabelle 2 entnommen werden kann. Damit liegen wasserlösliche sauerstoffhaltige Verbindungen und reine Kohlenwasserstoffe und Koks als Nebenprodukt nebeneinander vor. Dies entspricht einer Disproportionierung der Kohle. Wird der Koks für weitere Schritte verwendet, so weist dieser durch den Crackprozess eine geringe Restfeuchte und aufgrund des kombinierten Mahlprozesses eine feinkörnige Struktur auf, so dass er unter anderem direkt bei der Flugstaubwolkenvergasung zu Synthesegas oder zur energetischen Nutzung weiter verwendet werden kann. Eine spezielle Aufarbeitung kann entfallen.

Das beschriebene Verfahren weist damit neben einer hohen Ausbeute an Reaktionsprodukten bei der katalytischen Umsetzung von feststoffartigen Kohlenwasserstoffen viele weitere Vorteile auf. Die Prozessschritte (Mahlen, primäres Cracken, Sekundärreaktionen, Trocknen) laufen kombiniert in einem Reaktor ab. Die Reaktionsprodukte können leicht in Grobfraktionen aufgetrennt werden. Der Einsatz von teurem Wasserstoff (wie bei der Kohlehydrierung nach Bergius-Pier) kann entfallen. Separat ablaufende Arbeitsschritte für die Kohleaufbereitung, für die Vergasung oder Verbrennung können durch dieses Verfahren ersetzt werden, da verarbeitungsfähiger Pyrolysekoks anfällt. Damit kann ein wirtschaftlicher Erfolg durch die Generierung von Wertprodukten, aber auch durch das simultane, nebenbei ablaufende Aufbereiten der Kohle zu energetisch höherwertigem Koks generiert werden.

Katalysatorentwicklung

Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass mit Hilfe eines sauren Katalysators (anlog zum Cracken von Erdöl) eine geringere Zersetzungstemperatur erreicht werden kann. Die Crackkatalysatoren müssen bezüglich ihrer Katalysatoreigenschaften auf die entsprechende Braunkohle und/oder Biomasse und/oder die entsprechenden Kunststoffe (wie zum Beispiel Duroplasten und Thermoplasten) und/oder Petrokoks und/oder Ölsande und/oder Ölschiefer abgestimmt werden. Wie bereits im Zusammenhang mit dem Pyrolyseprozess erläutert, muss der Katalysator von der Restkohle beziehungsweise den festen Rückständen abgetrennt werden. Dazu empfiehlt es sich, dass der Katalysator auf Kugeln beziehungsweise Mahlkörpern aufgebracht wird, die dann am Ende des Reaktors regeneriert und zurück in den Reaktor geführt werden können (Kugelkreislauf). Der Katalysator kann neben den sauren und/oder basischen Gruppen auch katalysierende Metalle und/oder Metalloxide oder andere katalytisch aktive Substanzen aufweisen. Die Porengeometrie, Morphologie und Elementverteilung in der Katalysatorschicht und den Kristalliten, kann entsprechend den Bedürfnissen angepasst werden. Als Katalysatorträgermaterialen kommen alle Werkstoffe in Frage (zum Beispiel Glas, Stahl, Keramik). Randbedingung ist, dass diese bei der Regeneration beständig gegen eine Temperatur von größer als 350 °C unter Wassereinfluss sind. Eine mehrschichtige Aufbringung von unterschiedlichen Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften auf dem Trägermaterial kann erfolgen (Primärschicht, Katalysatorschicht 1, Katalysatorschicht 2 und so weiter). Neben kugelförmigen Trägern können auch andere Formen verwendet werden, zum Beispiel Zylinder, Ovale und so weiter. Die Kugelgröße sollte dem Reaktortyp angepasst sein (Drehrohrofen mit Mahlkörpern ca. 0,1 bis 15 Zentimeter, Kugelmühlenreaktor ca. 0,1 bis 10 Millimeter, Wirbelschichtreaktor 0,05 bis 0,15 Millimeter). Die Trägerkörper können Vertiefunge aufweisen

(0 - 50 %, vorzugsweise 1 - 20 % des Trägerkörperdurchmessers), so dass die Abrasion vermindert wird, da der Katalysator in den Vertiefungen unberührt bei Kugelkontakten bleibt (Golfball).

Besonders geeignet als Mahlkörper sind die im Folgenden beschriebenen katalytisch wirkenden sphärischen Körper, die unter anderem auch zur Umsetzung von festen Materialien geeignet sind. Üblicherweise werden in der Heterogenenkatalyse Materialien eingesetzt, bei denen Katalysatoren und reagierende Medien in verschiedenen Phasen, zum Beispiel wenn der Katalysator fest und die Reaktanten in einer fluiden Phase, üblicherweise als Gas, vorliegen. So werden auch Zeolithe als feste Materialien sowohl als acide oder basische Katalysatoren in vielen Reaktionen eingesetzt. Diese Zeolithe besitzen aktive Zentren, die an das Aluminium des Zeolith-Netzwerkes gebunden sind. Zeolithe bestehen aus einer mikroporösen Gerüststruktur, die aus AlO_4- und SiO_4-Tetraedern aufgebaut ist. Dabei sind die Aluminium- und Siliziumatome untereinander über Sauerstoffatome verbunden. Je nach Strukturtyp ergibt sich dadurch eine Struktur aus gleichförmigen Poren und/oder Kanälen, in denen Stoffe adsorbiert/katalysiert werden können. Diese Zentren sind nach der Hydrothermalsynthese des Zeoliths meist von einem Natriumion belegt. Das Natrium wird später beispielsweise gegen Ammonium ausgetauscht, welches anschließend durch Kalzinierung entfernt wird, so dass Lewis- und Brönstedtsäuren gebildet werden, die wiederum durch andere Kationen ausgetauscht werden können, insbesondere mit solchen, die über katalytische Wirkungen verfügen. Üblicherweise fallen die Zeolithe in der Synthese als feinkristalline Pulver an, die weder in Gas/Fest- noch in Fest/Fest-Reaktionen eingesetzt werden können, da hohe Druckverluste beziehungsweise eine Trennung des Katalysators von den Reaktanten nur schwer möglich ist. Um bei Adsorptions-/Katalyseschritten einen hohen Druckverlust in einer Katalysatorschicht zu vermeiden, werden die Zeolithe durch Formgebungsprozesse in größere geometrische Körperpellets, Stränge und Monolithe umgewandelt. Um jedoch in Fest/Fest-Reaktionen eingesetzt werden zu können, müssen die Zeolithe über eine genügende Festigkeit verfügen. Wünschenswert in Bezug auf die vorliegende Erfindung wären auch noch weitere Eigenschaften, so zum Beispiel eine Mahl- oder Mischwirkung, die eine Fest/Fest-Reaktion befördern könnte. Als Ausführungsbeispiel für die vorliegende Erfindung wird ein Material bereitgestellt, das durch die spezielle Anordnung und den Verbund des Katalysators mit einem geeigneten Träger sowohl die katalytische Funktion übernehmen kann, gut abtrennbar ist und noch eine unterstützende Funktion für den Mahl- und Mischeffekt der reagierenden Stoffe hat. Die Produkte können dabei auch als Gas oder Flüssigkeit anfallen. Beispiele für derartige Formkörper wären acide Zeolithe oder acide zeolithi-

sche Materialien auf keramischen oder metallischen Formkörpern beziehungsweise Gemischen davon, die dicht oder auch porös, vorzugsweise makroporös, sein können. Das Aufbringen kann durch verschiedene Verfahren, wie zum Beispiel das sogenannte Coating (Dipp-, Slurry- oder Spin-Coating), oder aber durch Aufkristallisation auf der externen Oberfläche erfolgen.

Das Schema in Figur 4 gibt den prinzipiellen Weg zu den katalytisch aktiven Materialien an. Nachfolgend soll dies anhand eines Beispiels näher erläutert werden:

Hergestellt werden die Verbundmaterialien, bestehend aus keramischen Trägerkörpern mit FAU-Zeolith (Typ X und/oder Typ Y) und/oder Zeolith Typ A und/oder Typ P-Schicht, indem eine Reaktionsmischung mit der molaren Zusammensetzung im Allgemeinen von a Me_2O : b Al_2O_3 : c SiO_2 : d H_2O hergestellt wird, wobei „Me" Alkalimetallkationen darstellen, bevorzugt Natrium und/oder Kalium, und wobei
a eine Zahl im Bereich von 0,8 bis 150,
b eine Zahl im Bereich von 0,125 bis 3,
c eine Zahl im Bereich von 1,3 bis 20 und
d eine Zahl im Bereich von 0 bis 3000 ist.

Die bevorzugten Bereiche der molaren Zusammensetzung sind für eine allgemeine Schreibweise: a_1 Na_2O : a_2 K_2O : b Al_2O_3 : c SiO_2 : d H_2O aufgeführt.

Aus den Rohstoffen wird eine Reaktionsmischung angefertigt und die unbeschichteten keramischen Trägerkörper werden anschließend in die Lösung eingetaucht. Die Chemikalien für die Reaktionsmischung sind Natronwasserglas, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid sowie Wasser. Die Tabelle 3 zeigt die Bereiche der Reaktionsmischungszusammensetzung für eine allgemeine Schreibweise:
a_1 Na_2O : a_2 K_2O : b Al_2O_3 : c SiO_2 : d H_2O:

Tabelle 3: Bereiche der Reaktionsmischungszusammensetzung

Bereich	weit	eng	bevorzugt	Beispiel
a_1 plus a_2	0,8 -150	10 -150	50 - 120	90
a_1	0,4 - 100	5 - 100	40 - 80	70
a_2	0,4 - 50	5 - 50	10 - 40	20
b	0,125 - 3	0,5 - 2,5	1 - 2	1,6
c	1,3 - 20	3 - 18	5 - 12	10
d	0 - 3000	10 - 2000	100 - 1800	1500

Mit einer Einwaage von einem Gramm Trägermaterial auf 26,8 Gramm Reaktionsmischung werden die Verbundmaterialien in die Lösung gelegt und für 15 Minuten evakuiert, so dass das Material vollständig von Lösung umgeben ist. Anschließend wird in einem abgeschlossenen Teflon-Gefäß bei 80 °C für 80 Stunden eine Zeolithschicht-FAU-Struktur (Faujasit) direkt auf der Oberfläche der Schaumkörper synthetisiert. In Figur 5 ist ein Röntgendiffraktogramm zu sehen, das die erfolgreiche Beschichtung aluminiumhaltiger Keramiken mit einer faujasitischen Schicht zeigt. Hier wurde ein Al-SiC-haltiges Gemisch verwendet. Mit dieser Methode können Trägermaterialien fast jeder Geometrie beschichtet werden. Es wurde ein Massenzuwachs von annähernd 30 Prozent Zeolith auf den Schäumen erreicht. Im speziellen Fall wurden die Zeolithe auf kugelförmigen Trägern aufkristallisiert. Dabei wurden Zeolithschichten auf Si-haltigen Trägermaterialien und die kristallisierten FAU-Strukturen auf aluminiumhaltigen Trägermaterialien dargestellt.

In einer bevorzugten Ausführungsvariante erfolgt das Aufbringen der katalytisch aktiven Schicht, indem

a) eine Reaktionsmischung angefertigt wird, die eine molare Zusammensetzung von a_1 Na_2O : a_2 K_2O : b Al_2O_3 : c SiO_2 : d H_2O hat, wobei $a_1 = 70$; $a_2 = 20$; $b = 1,6$; $c = 10$ und $d = 1500$ ist,
b) das unbeschichtete Trägermaterial des Formkörperkerns in die Reaktionsmischung gelegt wird,
c) das Trägermaterial in der Reaktionsmischung evakuiert wird, so dass das Trägermaterial vollständig von Reaktionsmischung umgeben ist,
d) in einem Kristallisationsschritt der Zeolith auf der Oberfläche des Trägermaterials synthetisiert wird und
e) eine Produktentnahme erfolgt.

Bevorzugt ist für a_1 ein Wert im Bereich zwischen 60 bis 85 und für b ein Bereich von 1 bis 2,5 vorgesehen. Besonders bevorzugt ist für a_1 ein Wert von 70 und für b ein Wert von 1,6 vorgesehen. Die Röntgendiffraktogramme in Figur 5 zeigen ein Beispiel für die Aufkristallisation von einer FAU-Zeolithstruktur auf Keramik-Formkörpern. Die drei Graphen zeigen a) die FAU-Beschichtung mit kristallisiertem Material auf Keramik nach 80 Stunden Synthesezeit; b) ein Vergleichsdiffraktogramm der unbeschichten Keramik (Al/SiC-Material) und c) ein Standard-Zeolith-13X- Vergleichsdiffraktogramm.

Ein weiteres Ausführungsbeispiel betrifft eine katalytisch aktive, templathaltige Zeolithschicht. Diese weitere bevorzugte Ausführungsvariante erfolgt durch Aufbringung einer katalytischen Schicht in Gegenwart eines Strukturdirektors, Structure Directing Agent (SDA), der für die Ausbildung der Poren maßgeblich verantwortlich ist. Die dabei verwendete Synthesemischung hat folgende Zusammensetzung:
u Na_2O : v B_2O_3 : w Al_2O_3 : x SiO_2 : y SDA : z H_2O, wobei
u eine Zahl im Bereich 0 - 100,
v eine Zahl im Bereich 0 - 10,
w eine Zahl im Bereich 0 - 100,
x eine Zahl im Bereich 0 - 100,
y eine Zahl im Bereich 0 - 10^6 und
z eine Zahl im Bereich 0,1 - 10^8 ist,
wobei die molaren Bereiche der Edukte in Tabelle 4 angegeben sind und ein Strukturdirektor (SDA) die Art des Templats darstellt, bevorzugt Tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH) und/oder Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) und/oder Tetraethylammoniumhydroxid (TEAOH) oder ein anderes SDA entsprechend der gewünschten Strukturtypen.

Die Tabelle 4 zeigt die bevorzugten Bereiche der Reaktionsmischungszusammensetzung:

Tabelle 4: Bereiche der Reaktionsmischungszusammensetzung

Bereich	weit	eng	bevorzugt	Beispiel
u	0 - 100	5 - 80	7 - 50	9
v	0 - 10	1 - 9	2 - 7	4
w	0 - 100	0,2 - 70	0,7 - 30	1
x	0 - 100	20 - 90	40 - 80	72
y	0 - 10^5	20 - 10^3	80 - 500	117
z	0,1 - 10^6	100 - 10^5	1000 - 10^4	2726

In einer bevorzugten Ausführungsvariante erfolgt das Aufbringen der katalytisch aktiven Schicht, indem

a) eine Reaktionsmischung angefertigt wird, die eine molare Zusammensetzung von u Na_2O : v B_2O_3 : w Al_2O_3 : x SiO_2 : y SDA : z H_2O mit u = 9; v = 4; w = 1; x = 72; y = 117; z =2726 ist,

b) die Synthesemischung mit 0 - 100 Umdrehungen pro Minunte gerührt wird, die Alterungszeit beträgt 0 - 48 Stunden, vorzugsweise 24 Stunden,
c) das Trägermaterial des Formkörperkerns in die Reaktionsmischung gelegt wird,
d) das Trägermaterial in der Reaktionsmischung evakuiert wird, so dass das Trägermaterial vollständig von Reaktionsmischung umgeben ist,
e) in einem Kristallisationsschritt der Zeolith auf der Oberfläche des Trägermaterials synthetisiert wird und
f) eine Produktentnahme erfolgt.

Kristallisationsprozedur:

Die Synthesezeit beträgt 30 Minuten bis einen Monat (744 Stunden), vorzugsweise 12 bis 200 Stunden, die Temperatur beträgt: 25 - 250 °C, vorzugsweise 100 - 200 °C. Während der Kristallisation findet eine Rotation oder Rühren des Autoklaven statt (kontinuierlich oder stufenweise) bei 0 - 1000 Umdrehungen pro Minute, vorzugsweise 0 - 20 Umdrehungen pro Minute.

Die Diffraktogramme in Figur 6 zeigen ein Beispiel für die Aufkristallisation von einer templathaltigen MFI-Zeolithstruktur auf Glas-Formkörpern in Abhängigkeit der Synthesezeit. Die drei Graphen zeigen die Kristallinität nach 24 Stunden, 36 Stunden und 61 Stunden Synthesezeit.

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Umsetzung von feststoffartigen Kohlenwasserstoffen, bei dem die feststoffartigen Kohlenwasserstoffe einen Mahl-, Trocken- Primär- und/oder Sekundärreaktionsprozess durchlaufen,
dadurch gekennzeichnet, dass
als Mahlkörper Formkörper mit einem einen Formkörperkern bildenden Trägermaterial vorgesehen sind, auf dem Katalysatormaterial aufgebracht ist, und die umzusetzenden feststoffartigen Kohlenwasserstoffe und das katalytisch aktive Material, welches in Gestalt der Formkörper vorliegt, miteinander in Kontakt gebracht werden, und dass der Mahl-, der Trocken-, der Primär- und der Sekundärreaktionsprozess simultan ablaufen, indem der Feststoff simultan getrocknet und gemahlen wird, eine Feststoff-Feststoffreaktion von organischem Feststoff und festem Katalysator erfolgt und austretende gasförmige oder flüssige Produkte in Sekundärreaktionen an der Katalysatoroberfläche weiter gespalten und/oder konvertiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
bei der Feststoff-Feststoffreaktion von organischem Feststoff der feststoffartigen Kohlenwasserstoffe mit festem Katalysator Teile des organischen Feststoffes abgespalten werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
als Katalysatormaterial eine Feststoffsäure und/oder Feststoffbase verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
als Mahlkörper katalytisch aktives Verbundmaterial verwendet wird, das aus einem Formkörper besteht, der jeweils einen Formkörperkern aus einem Trägermaterial und mindestens eine katalytisch aktive Schicht aufweist, welche zeolithbasierte Materialien enthält, wodurch feststoffartige Kohlenwasserstoffe gespaltet werden können.

5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Formkörperkern aus Glas oder einem metallischen oder keramischen Trägermaterial oder einem Gemisch aus beidem besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
die mindestens eine katalytisch aktive Schicht aus einem aciden Zeolith oder aciden zeolithbasierten Materialien besteht.

7. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
weitere Katalysatorkomponenten zur Steuerung der Sekundärreaktionen aufgebracht sind, insbesondere Hydrotreatingkatalysatoren oder Reformierkatalysatoren.

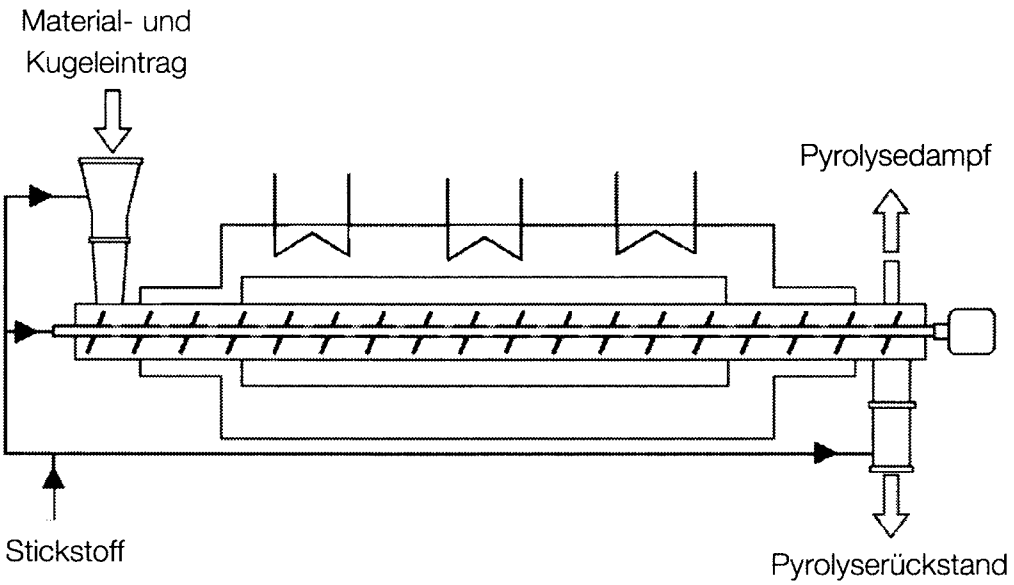
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Trägermaterial Vertiefungen aufweist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8
dadurch gekennzeichnet, dass
die Mahlkörper kugelförmig, zylinderförmig oder als Ovale ausgebildet sind.

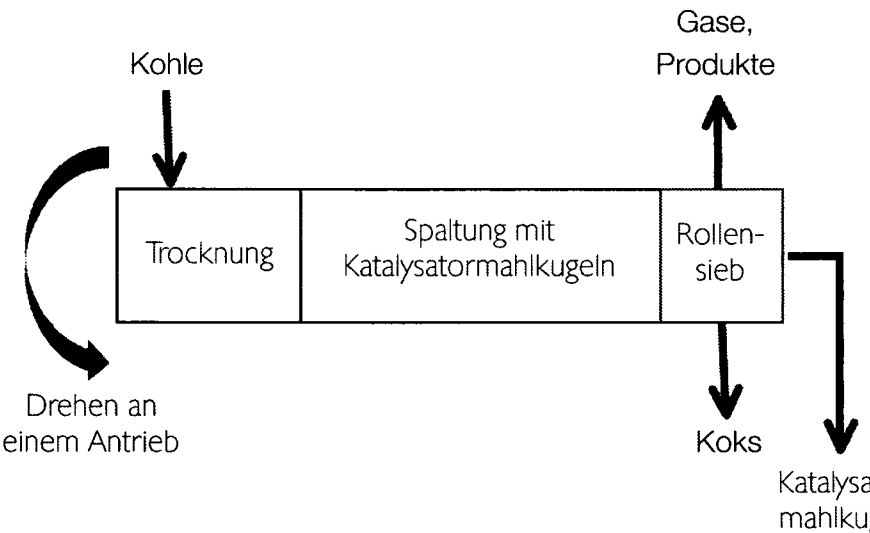
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Katalysator im Kreislauf geführt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Trennung der Reaktionsprodukte in einem Abscheider ohne zusätzlichen Einsatz von Stoffen erfolgt.

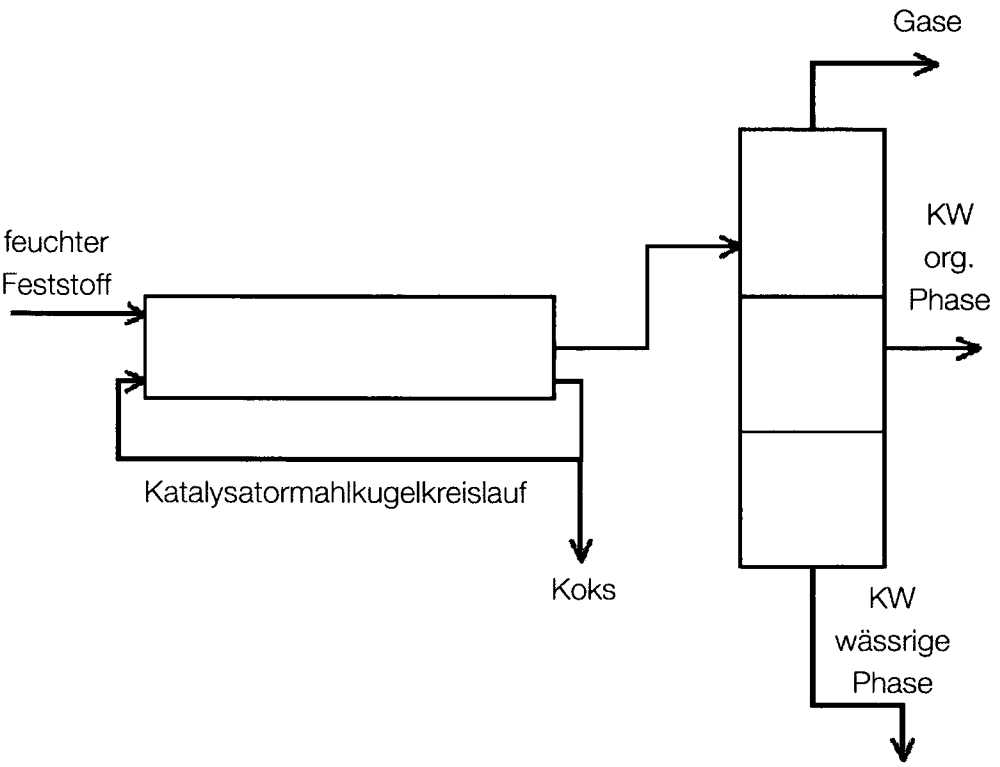
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, dass
zur Steuerung der Primär- und Sekundärreaktionen Inert- oder Reaktionsgase, insbesondere Wasserdampf und/oder Methanol und/oder Wasserstoff, verwendet werden.



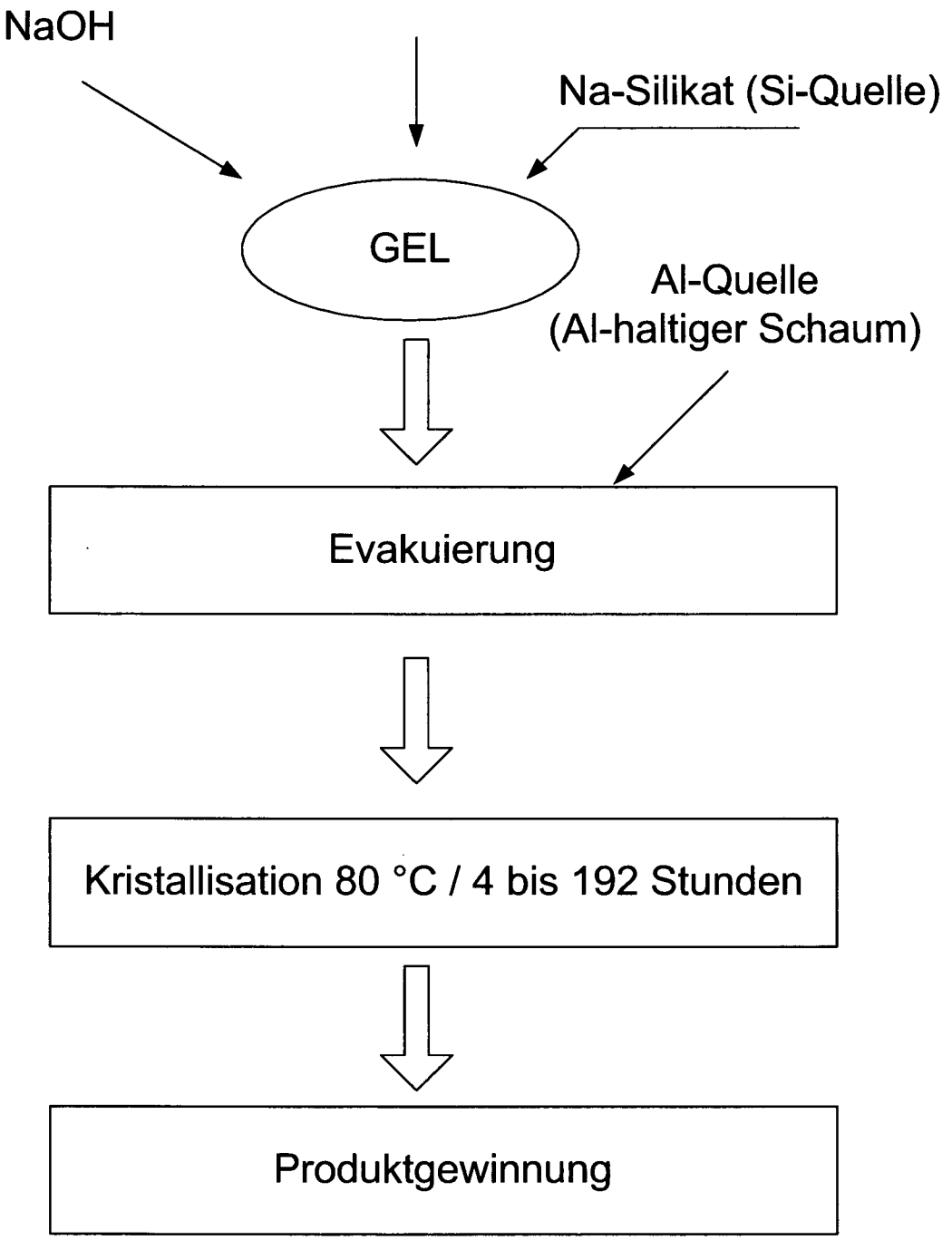
Figur 1



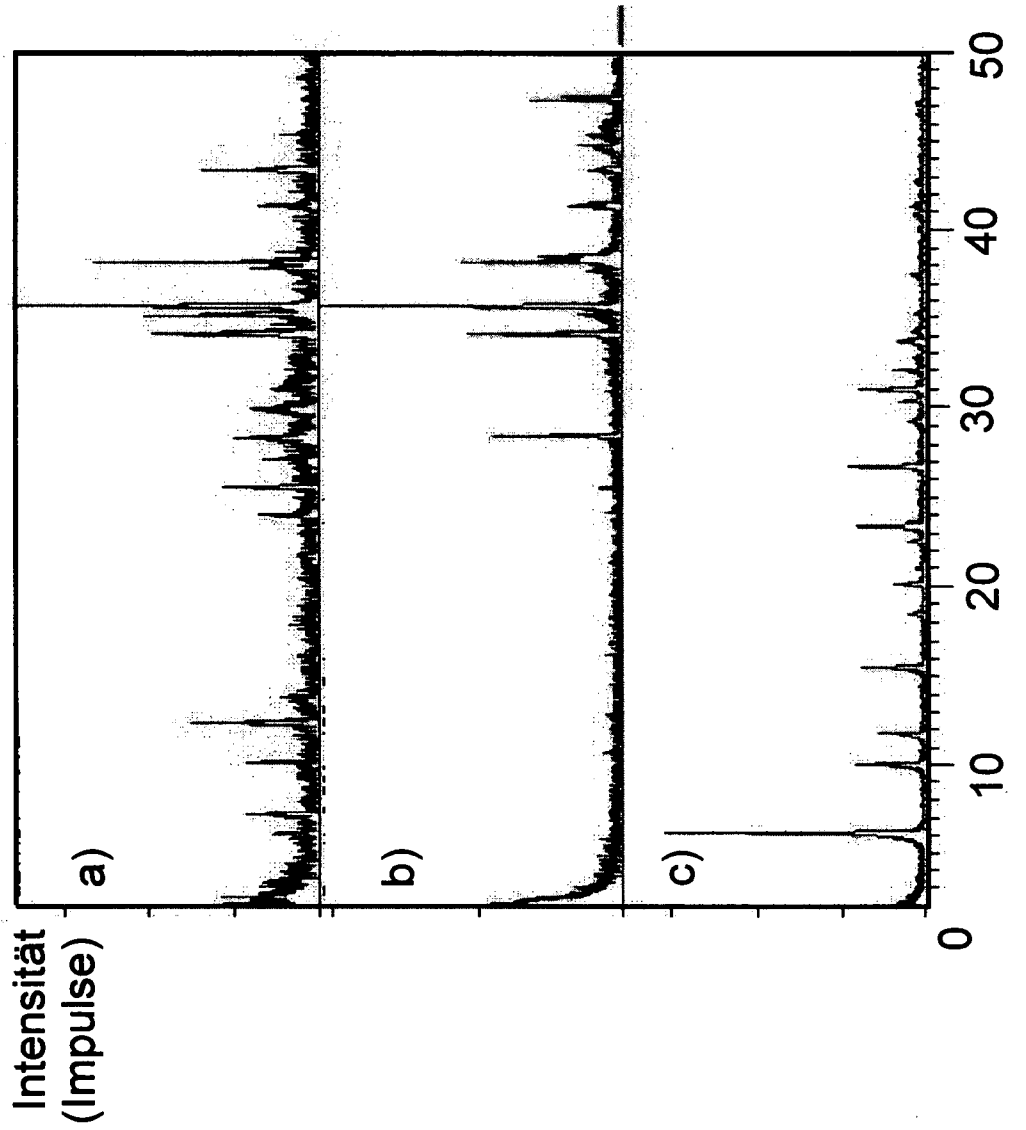
Figur 2


Gase
KW
org.
Phase
feuchter
Feststoff
Katalysatormahlkugelkreislauf
Koks
KW
wässrige
Phase

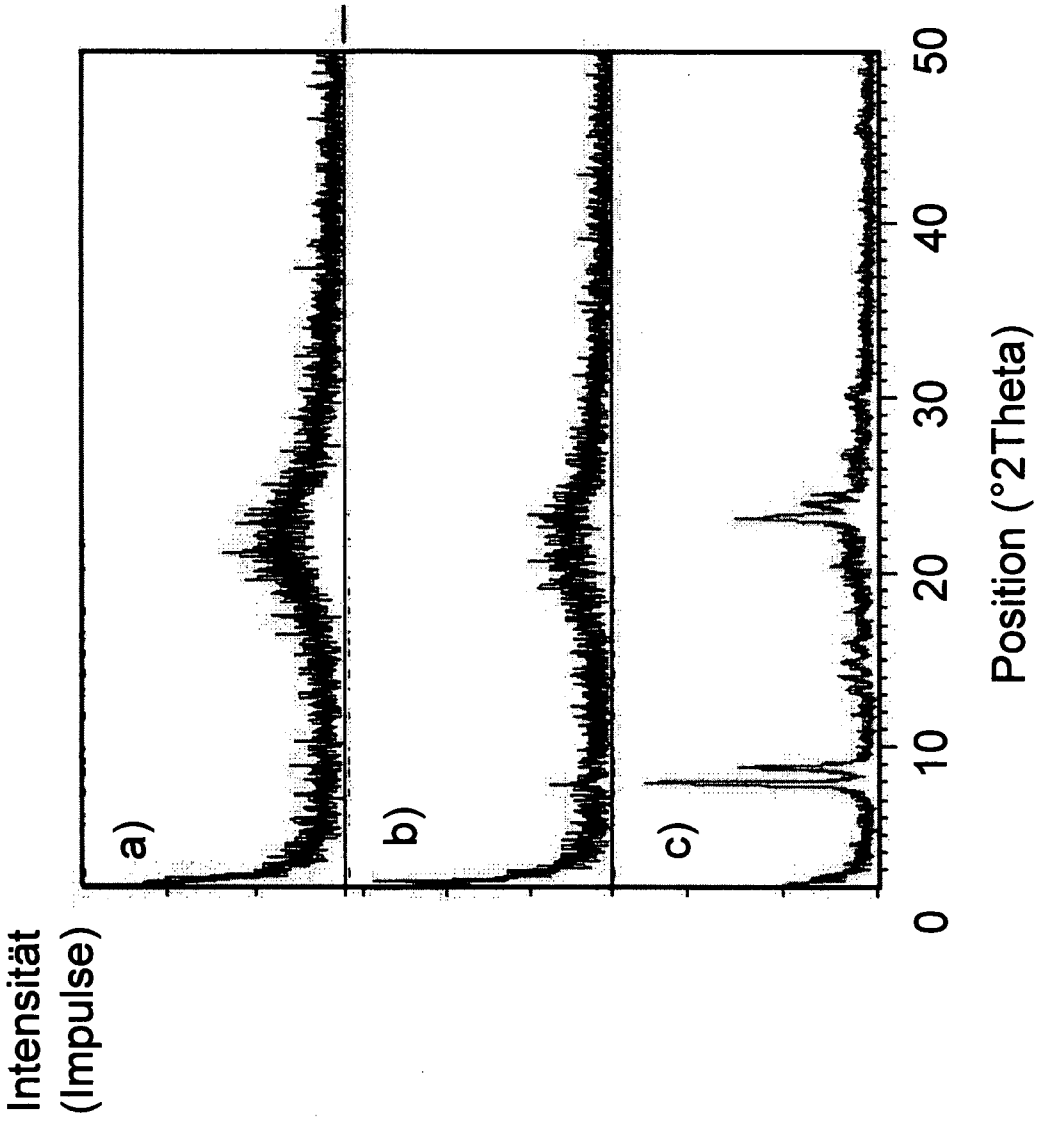
Figur 3


NaOH
Na-Silikat (Si-Quelle)
GEL
Al-Quelle
(Al-haltiger Schaum)
Evakuierung
Kristallisation 80 °C / 4 bis 192 Stunden
Produktgewinnung

Figur 4



Figur 5



Figur 6