

(19)



(10) **AT 515486 A1 2015-09-15**

(12)

Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: A 50139/2014

(22) Anmeldetag: 24.02.2014

(43) Veröffentlicht am: 15.09.2015

(51) Int. Cl.: **C10G 1/08** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
DE 3611340 A1
Segimoto Y. et al., Hydrous mild hydrolysis of cellulose and red pine. Hydrogenation of solid products. Segitan Kagaku Kaigi Happyo Ronbunshu (1994), 31st, 60-62. Columbus, Ohio, USA: Chemical Abstracts, Vol. 125, 16 August 1996, the abstract No. 486585.
Berl. E. et al., Coal Hydrogenation-natural bituminous coal; artificial cellulose coal and its bitumen and residual portion. Industrial and Engineering Chemistry (1941), 33, 672-4. Columbus, Ohio, USA: Chemical Abstracts, Vol. 35, the abstract No. 26372.
Huadong University of Science and Technologie, Peop. Rep. China. Process for hydrogenation of rapidly cracked oil from biomass. Faming Zhuanli Shenqing, 5pp. Columbus, Ohio, USA: Chemical Abstracts, Vol. 140, 15 September 2003, the abstract No. 29308.

(71) Patentanmelder:
TECHNISCHE UNIVERSITÄT GRAZ
8010 GRAZ (AT)

(72) Erfinder:
Schwaiger Nikolaus Dipl.Ing. Dr.
8111 Judendorf-Straßengel (AT)
Feiner Roland Dipl.Ing.
8010 Graz (AT)
Pucher Hannes Dipl.Ing.
8010 Graz (AT)

(74) Vertreter:
Kliment & Henhappel Patentanwälte OG
WIEN

(54) **Verfahren**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verflüssigung eines nicht fossilen Materials mit einem Kohlenstoffanteil von weniger als 60 Gew.-% bezogen auf atro Material umfassend a) Vermischen des Materials mit mindestens einem Wasserstoffdonor und mit mindestens einem Katalysator und b) Erhitzen des Gemisches aus Schritt a) auf eine Temperatur im Bereich von 300°C bis 600°C bei einem Gesamtdruck von 10 bis 800 bar über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 12 Stunden.

AT 515486 A1 2015-09-15

Zusammenfassung:

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verflüssigung eines nicht fossilen Materials mit einem Kohlenstoffanteil von weniger als 60 Gew.-% bezogen auf atro Material umfassend

a) Vermischen des Materials mit mindestens einem Wasserstoffdonor und mit mindestens einem Katalysator und

b) Erhitzen des Gemisches aus Schritt a) auf eine Temperatur im Bereich von 300°C bis 600°C bei einem Gesamtdruck von 10 bis 800 bar über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 12 Stunden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verflüssigung eines nicht fossilen Materials mit einem Kohlenstoffanteil von weniger als 60 Gew.-% bezogen auf atro Material.

Die Verflüssigung von kohlenstoffhaltigen Materialien, wie z.B. Kohle, hat eine lange Tradition und wird seit über 100 Jahren auch im industriellen Maßstab durchgeführt. Im Zuge der Verflüssigung werden die in diesen Materialien vorhandenen Kohlenstoffverbindungen bei hohen Temperaturen und Drucken und idealerweise mit Unterstützung durch einen Katalysator hydriert, wodurch gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Diese können ähnlich wie aus flüssigen Erdölfraktionen gewonnen werden und z.B. als Kraft- und Brennstoffe eingesetzt werden. Im Zuge der Verflüssigung entstehen auch schwere Rückstände.

Es gibt unterschiedliche Verfahren für die großtechnische direkte Kohlehydrierung. Beim bereits seit 1913 bekannten Bergius-Verfahren, z. B., wird Kohle mit Schweröl vermischt. Zusätzlich wird der Mischung ein Katalysator beigefügt, um die Verflüssigungseffizienz zu steigern. Die Verflüssigungsreaktion tritt bei einem Wasserstoff-Druck von 300 bis 700 bar bei einer Temperatur zwischen 400°C und 500°C ein.

Es gibt auch Verfahren der Verflüssigung von kohlenstoffhaltigen Materialien mit Hilfe von hydrierenden Lösungsmitteln. In diesen Verfahren reagieren die Kohlenstoffverbindungen mit einem Lösungsmittel wie z.B. Tetralin, welches Wasserstoff abgeben kann, wobei die Kohle zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt wird. Das oxidierte Lösungsmittel kann danach wieder hydriert werden, um erneut zum Einsatz zu gelangen. Derzeit werden keine sauerstoffreichen Verbindungen mit einem Kohlenstoffgehalt von weniger als 60% mit hydrierenden Lösungsmitteln direkt verflüssigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein Verfahren zur Verflüssigung von kohlenstoffhaltigen organischen Materialien zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Standes der Technik überwindet und es ermöglicht auch sauerstoffreiche Materialien zu verflüssigen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verflüssigung eines nicht fossilen kohlenstoffhaltigen Materials mit einem Kohlenstoffanteil von weniger als 60 Gew.-% bezogen auf atro Material umfassend

a) Vermischen des Materials mit mindestens einem Wasserstoffdonor und mit mindestens einem Katalysator und

b) Erhitzen des Gemisches aus Schritt a) auf eine Temperatur im Bereich von 300°C bis 600°C bei einem Gesamtdruck von 10 bis 800 bar über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 12 Stunden.

Es hat sich gezeigt, dass das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere geeignet ist Kohlenstoff in nicht fossilen Materialien mit einem Kohlenstoffanteil von weniger als 60 Gew.-% bezogen auf atro Material zu verflüssigen. Der gesamte Verflüssigungsprozess kann in herkömmlichen Anlagen und Reaktoren durchgeführt werden, die sich auch für die Verflüssigung von Kohle eignen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Anwesenheit von Wasserstoff durchgeführt, der vorzugsweise vor der Hydrierung in den Reaktor eingebracht wird. Der Reaktor wird unter Druck gesetzt, wobei dabei vorzugsweise Wasserstoff verwendet wird.

Das kohlenstoffhaltige Material wird vor der Hydrierung (Schritt b)) mit einem Wasserstoffdonor versetzt. Wasserstoff, der beispielsweise von dem Donor bereitgestellt wird, reduziert, die im Material befindlichen Verbindungen und ist daher für den gesamten Prozess wichtig. Um die Verflüssigung des Materials zu optimieren, wird dieses zusätzlich mit einem Katalysator vermischt.

Die Bezeichnung „nicht fossiles Material mit einem Kohlenstoffanteil von weniger als 60 Gew.-%“ umfasst sämtliche kohlenstoffhaltigen Materialien, die nicht fossilen Ursprungs wie Braunkohle, Steinkohle oder Kohle sind. Derartige Materialien sind vorzugsweise pflanzlichen Ursprungs und umfassen vorzugsweise Holz oder Teile davon. Unter diese Bezeichnung fallen ferner Produkte und Zwischenprodukte aus Holzaufschlussverfahren. „Kohlenstoffhaltige Materialien“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung als Synonym für „nicht fossile Materialien mit einem Kohlenstoffanteil von weniger als 60 Gew.-%“.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Materialien mit einem Kohlenstoffanteil von weniger als 59 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 58 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 57 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 56 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 55 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 54 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 53 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 52 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 51 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 45 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 40

Gew.-%, vorzugsweise weniger als 35 Gew.-%, bezogen auf atro Material, eingesetzt. Der Kohlenstoffanteil im erfindungsgemäß eingesetzten Material beträgt vorzugsweise mindestens 5 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 15 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf atro Material.

Der Begriff „atro“, wie hier verwendet, bedeutet „absolut trocken“. „Atro“ wird erfindungsgemäß ein Material bezeichnet, das bei 105°C für 24 Stunden getrocknet wurde. „Bezogen auf atro Material“ bedeutet somit, dass sich ein Wert bzw. Messwert auf „absolut trockenes Material“ bezieht.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird dem kohlenstoffhaltigen Material mindestens ein Wasserstoffdonor zugegeben. Die Menge des mindestens einen Wasserstoffdonors im Gemisch beläuft sich von 1 Gew.-% bis 1000 Gew.-%, vorzugsweise von 2 Gew.-% bis 800 Gew.-%, noch mehr bevorzugt von 5 Gew.-% bis 600 Gew.-%, noch mehr bevorzugt von 10 Gew.-% bis 500 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Gemisch.

Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens (der Hydrierungsschritt) wird bei einer Temperatur im Bereich von 300°C bis 600°C durchgeführt. Vorzugsweise findet dieser Schritt bei einer Temperatur im Bereich von 350°C bis 550°C, vorzugsweise von 400°C bis 500°C, statt. Der Gesamtdruck bei dem die Hydrierung der kohlenstoffhaltigen Verbindungen durchgeführt wird beträgt 10 bis 800 bar, vorzugsweise 20 bis 700 bar, vorzugsweise 30 bis 600 bar, vorzugsweise 40 bis 500 bar, vorzugsweise 50 bis 500 bar, vorzugsweise 50 bis 400 bar, vorzugsweise 60 bis 350 bar, vorzugsweise 70 bis 350 bar, vorzugsweise 80 bis 300 bar, vorzugsweise 80 bis 280 bar, vorzugsweise 80 bis 250 bar, vorzugsweise 80 bis 200 bar. Der Druck während der Hydrierung sollte mindestens 10 bar, vorzugsweise mindestens 20 bar, noch mehr bevorzugt mindestens 50 bar, betragen.

Die Dauer der Hydrierung des kohlenstoffhaltigen Materials beträgt 5 Minuten bis 12 Stunden, vorzugsweise 10 Minuten bis 10 Stunden, noch mehr bevorzugt 15 Minuten bis 8 Stunden, noch mehr bevorzugt 20 Minuten bis 7 Stunden, noch mehr bevorzugt 30 Minuten bis 6 Stunden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der mindestens eine Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Eisen(III)-oxidhydroxid (FeO(OH)), Cobaltmolybdänsulfid, Fe₂O₃, Rotschlamm und Kombinationen davon.

Der im Verfahren eingesetzte Katalysator kann vorzugsweise jegliche Form aufweisen, wobei es besonders bevorzugt ist, Katalysatoren in Partikelform (z.B. stabförmig, kreisförmig) dem Gemisch beizugeben. Die Größe (Länge bzw. Durchmesser) der Partikel beträgt vorzugsweise 10nm bis 1mm, vorzugsweise 10nm bis 500µm, vorzugsweise 10nm bis 200µm, vorzugsweise 10nm bis 100µm, vorzugsweise 10nm bis 50µm, vorzugsweise 10nm bis 10µm, vorzugsweise 10nm bis 5µm, vorzugsweise 10nm bis 1µm, vorzugsweise 10nm bis 500nm, vorzugsweise 20nm bis 1mm, vorzugsweise 20nm bis 500µm, vorzugsweise 20nm bis 200µm, vorzugsweise 20nm bis 100µm, vorzugsweise 20nm bis 50µm, vorzugsweise 20nm bis 10µm, vorzugsweise 20nm bis 5µm, vorzugsweise 20nm bis 1µm, vorzugsweise 20nm bis 500nm, vorzugsweise 30nm bis 1mm, vorzugsweise 30nm bis 500µm, vorzugsweise 30nm bis 200µm, vorzugsweise 30nm bis 100µm, vorzugsweise 30nm bis 50µm, vorzugsweise 30nm bis 10µm, vorzugsweise 30nm bis 5µm, vorzugsweise 30nm bis 1µm, vorzugsweise 30nm bis 500nm.

Es ist besonders bevorzugt Eisen(III)-oxidhydroxid (FeO(OH)) Katalysatoren einzusetzen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Eisen(III)-oxidhydroxid Katalysator γ -FeO(OH) (gamma-FeO(OH)), α -FeO(OH) (alpha-FeO(OH)) oder eine Kombination davon.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von γ -FeO(OH) (gamma-FeO(OH)) als Katalysator, da dieser eine noch höhere Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen aus kohlenstoffhaltigen Materialien ermöglicht.

Der Katalysator ist im Gemisch vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 17 Gew.-%, noch mehr bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Gemisch, enthalten.

Um den Verflüssigungsprozess zu optimieren wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein Katalysator eingesetzt. Dieser Katalysator wird dabei in der zuvor genannten Menge dem Gemisch umfassend kohlenstoffhaltiges Material und Wasserstoffdonor zugegeben. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysator im Gemisch in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 19 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 17 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 16 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 14 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 13 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 11 Gew.-%

%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 19 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 16 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 14 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 13 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 11 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 19 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 16 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 14 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 13 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 11 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 19 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 17 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 16 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 14 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 13 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 11 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 19 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 17 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 16 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 14 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 13 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 11 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, enthalten.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das kohlenstoffhaltige Material zusätzlich mit Schwefel oder H_2S vermischt wird.

Die Zugabe von Schwefel zu den zu verflüssigenden kohlenstoffhaltigen Material führt zu einer höheren Ausbeute bzw. zu einer erhöhten Verflüssigung des Materials. Bei kohlenstoffhaltige Materialien, die bereits Schwefel (in jeglicher chemischen Form) umfassen, kann auf die Zugabe von zusätzlichen Schwefel bzw. Schwefelverbindungen verzichtet werden. Werden hingegen kohlenstoffhaltige Materialien im erfindungsgemäßen Verfahren ist es von Vorteil Schwefel bzw. Schwefelverbindungen zuzusetzen, um die Verflüssigungsrate nochmals zu steigern. Im Gemisch des erfindungsgemäßen Verfahrens ist Schwefel oder H_2S vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Gemisch, enthalten.

Werden schwefelhaltige Verbindungen eingesetzt bezieht sich die oben genannte Menge auf das in der Verbindung vorkommende elementare Schwefel.

Das erfindungsgemäße Gemisch umfassend das kohlenstoffhaltige Material, den Wasserstoffdonor und den Katalysator kann Schwefel oder H₂S in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Gemisch, enthalten.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können nicht fossile kohlenstoffhaltige Materialien verflüssigt werden. Das kohlenstoffhaltige Material ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Nebenprodukt der alkalischen Zelluloseherstellung, der sauren Zelluloseherstellung, des Organosolv-Verfahrens, des „steam explosion“-Verfahrens und Kombinationen davon.

Bei vielen Verfahren, in denen Holz bzw. Pflanzen als Ausgangsmaterial eingesetzt wird, fallen kohlenstoffhaltige Zwischen-, Abfall- oder Endprodukte an, die weniger als 60 Gew.-% Kohlenstoff, bezogen auf das atro Material, umfassen und sich für eine Verflüssigung eignen. Diese kohlenstoffhaltigen Produkte bzw. Materialien können im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Besonders bevorzugte werden lignin- und/oder hemicellulosehaltige Materialien mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verflüssigt, die bei der Herstellung von Zellulose anfallen. Derartige Verfahren sind u.a. das Sulfatverfahren bzw. der Kraft-Aufschluss (alkalische Zelluloseherstellung), das Sulfitverfahren (saure Zelluloseherstellung), das Organosolv-Verfahren und das „steam explosion“-Verfahren. Ferner gibt es noch das Organocell-Verfahren, das Asam-Verfahren, das Formacell-Verfahren und das Milox-Verfahren. Kohlenstoff- und insbesondere ligninhaltige Materialien, welche aus dem Sulfatverfahren stammen, sind besonders bevorzugt.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Nebenprodukt der Zelluloseherstellung, insbesondere der alkalischen Zelluloseherstellung, welches im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, Schwarzlauge.

Schwarzlauge ist ein energie- und ligninreiches Nebenprodukt bei der Zelluloseherstellung und umfasst nach der Zellstoffabtrennung zurückbleibendes Lignin, Hemicellulose, Wasser und Chemikalien, die für die Extraktion benutzt werden. Schwarzlauge weist üblicherweise einen Feststoffanteil von 14-18% auf, wobei ca. 60 bis 70% des Feststoffanteils organische Holzkomponenten sind.

Der Wassergehalt der Schwarzlauge wird vorzugsweise vor dem Vermischen mit dem mindestens einen Wasserstoffdonor und dem mit mindestens einen Katalysator reduziert. In diesem Schritt kann der Wassergehalt im Vergleich zur direkt aus dem Verfahren gewonnenen Schwarzlauge um mindestens 10%, vorzugsweise mindestens 20%, vorzugsweise mindestens 30%, vorzugsweise mindestens 40%, vorzugsweise mindestens 50%, vorzugsweise mindestens 60%, vorzugsweise mindestens 70%, vorzugsweise mindestens 80%, vorzugsweise mindestens 90%, vorzugsweise mindestens 95%, reduziert werden. Verfahren zur Reduktion des Wassergehalts in Schwarzlauge sind dem Fachmann bekannt und umfassen vorzugsweise thermische Methoden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der mindestens eine Wasserstoffdonor ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin), Ameisensäure, Salze der Ameisensäure, 4,5-Dihydropyren, 9,10-Dihydrophenanthren und Kombinationen davon.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Tetrahydronaphthalin (Tetralin) als Wasserstoffdonor, der gleichzeitig als Lösungsmittel dienen kann.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird nach der Verflüssigung des ligninhaltigen Materials bei Verwendung von Tetrahydronaphthalin als Wasserstoffdonor Naphthalin aus dem Gemisch rückgewonnen und zu Tetrahydronaphthalin rehydriert wird.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Figuren und Beispiele näher illustriert, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

Fig. 1 zeigt die Molekülgrößenverteilung von verflüssigtem Kraftlignin gemäß Beispiel 1.

Fig. 2 zeigt die Molekülgrößenverteilung von verflüssigtem Kraftlignin gemäß Beispiel 2. Die Figuren 1 und 2 belegen, dass durch die erfindungsgemäße Verflüssigungsmethode (Fig. 1; Beispiel 1) größere Bruchstücke aus dem kohlenstoffhaltigen Material verflüssigt werden können und nicht - wie bei der Alternativvariante ohne Katalysator (Fig. 2; Beispiel 2) - verkohlen.

BEISPIELE:

Beispiel 1:

30,5g eines getrockneten kohlenstoff- und ligninhaltigen Materials einer Schwarzlauge („Kraftlignin“; atro) wurde mit 1,42g gamma-FeOOH, 1,77g Schwefel und 97,67g Tetralin vermischt. Das Gemisch wurde in einen Edelstahl-Autoklav überführt, der verschlossen und mit 50 bar Wasserstoff beaufschlagt wurde. Nach Erreichen der Zieltemperatur von 425°C wurde mit kontinuierlichem Wasserstoffzufluss bei 180 bar 30 min hydriert. Nach 30 min wurde der Reaktor abgekühlt und gewogen. Das gebildete Gas wurde abgelassen. Dadurch wurde die gebildete Gasmenge bestimmt. Danach wurden die Feststoffe durch Filtration abgetrennt und dessen Gehalt bestimmt. Der mit Flüssigkeit benetzte Reststoff wurde extrahiert, wodurch der absolute Feststoffgehalt bestimmt werden konnte. Der Kohlenstoffgehalt des Feststoffs nach der Hydrierung lag bei 10% (vor der Hydrierung 35,39%). Somit wurden 78 des Kohlenstoffs in die Kohlenwasserstofffraktion verflüssigt und hydriert.

Einwaagen:

Tabelle 1: Einwaagen [g]

Kraftlignin	30,5
Tetralin	97,67
Gamma-FeOOH	1,42
Schwefel	1,77

Auswaagen:

Auswaage

Gesamtmasse	129,34
Gesamtverlust	-0,1
Flüssigkeiten	107,38

Feststoffe	22,0
Gase	3,4

Es wurden bei dem Versuch 9,71g flüssige kohlenwasserstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen gebildet.

Beispiel 2:

30,15g eines getrockneten kohlenstoff- und ligninhaltigen Materials einer Schwarzlauge („Kraftlignin“; atro) wurde mit 90,02g Tetralin vermischt. Das Gemisch wurde in einen Edelstahl-Autoklav überführt, der verschlossen und mit 50 bar Wasserstoff beaufschlagt wurde. Nach Erreichen der Zieltemperatur von 425°C wurde mit kontinuierlichem Wasserstoffzufluss bei 180 bar 30 min hydriert. Nach 30 min wurde der Reaktor abgekühlt und gewogen. Das gebildete Gas wurde abgelassen. Dadurch wurde die gebildete Gasmenge bestimmt. Danach wurden die Feststoffe durch Filtration abgetrennt und dessen Gehalt bestimmt. Der mit Flüssigkeit benetzte Reststoff wurde extrahiert, wodurch der absolute Feststoffgehalt bestimmt werden konnte. Es wurden Elementaranalysen von allen Einsatzströmen gemessen. Der Kohlenstoffgehalt des Restfeststoffs lag bei 16,65% und es wurden 72% des eingesetzten Kohlenstoffs verflüssigt.

Einwaagen:

Tabelle 2: Einwaagen [g]

Kraftlignin	30,15
Tetralin	90,02

Auswaagen:

<u>Auswaage</u>	
Gesamtmasse	129,34
Gesamtverlust	-0,9
Flüssigkeiten	101,3
Feststoffe	17,7
Gase	3,4

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verflüssigung eines nicht fossilen Materials mit einem Kohlenstoffanteil von weniger als 60 Gew.-% bezogen auf atro Material umfassend
 - a) Vermischen des Materials mit mindestens einem Wasserstoffdonor und mit mindestens einem Katalysator und
 - b) Erhitzen des Gemisches aus Schritt a) auf eine Temperatur im Bereich von 300°C bis 600°C bei einem Gesamtdruck von 10 bis 800 bar über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 12 Stunden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Eisen(III)-oxidhydroxid (FeO(OH)), Cobaltmolybdänsulfid, Fe₂O₃, Rotschlamm und Kombinationen davon.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Eisen(III)-oxidhydroxid Katalysator γ -FeO(OH) (gamma-FeO(OH)), α -FeO(OH) (alpha-FeO(OH)) oder eine Kombination davon ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Gemisch der Katalysator in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 17 Gew.-%, noch mehr bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Gemisch, enthalten ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das ligninhaltige Material zusätzlich mit Schwefel oder H₂S vermischt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass im Gemisch Schwefel oder H₂S in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Gemisch, enthalten ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Material ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Nebenprodukt der alkalischen Zelluloseherstellung, der sauren Zelluloseherstellung, des Organosolv-Verfahrens, des „steam explosion“-Verfahrens und Kombinationen davon.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Nebenprodukt der Zelluloseherstellung, insbesondere der alkalischen Zelluloseherstellung, Schwarzlauge ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt der Schwarzlauge vor dem Vermischen mit dem mindestens einen Wasserstoffdonor und dem mit mindestens einen Katalysator reduziert wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Wasserstoffdonor ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin), Ameisensäure, Salze der Ameisensäure, 4,5-Dihdropyren, 9,10-Dihydrophenanthren und Kombinationen davon.

11. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Verflüssigung des Materials bei Verwendung von 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin als Wasserstoffdonor Naphthalin aus dem Gemisch rückgewonnen und zu 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin rehydriert wird.

12. Zusammensetzung erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.

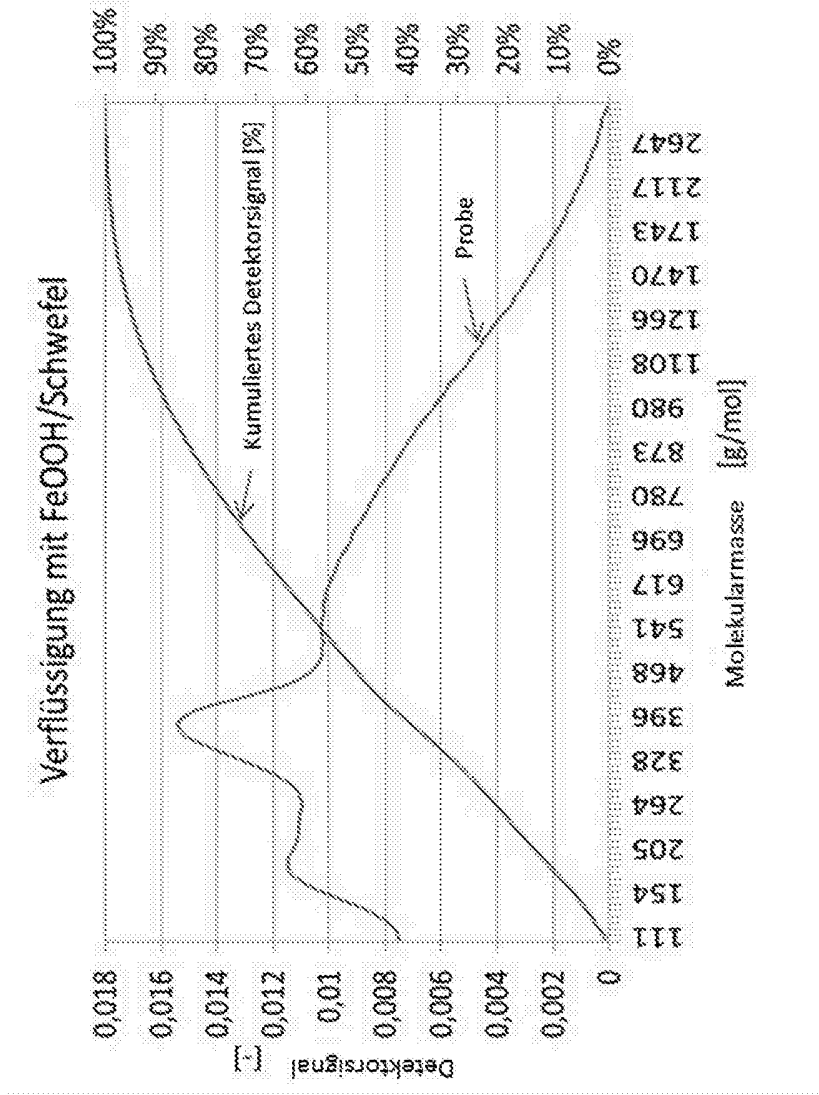


Fig. 1

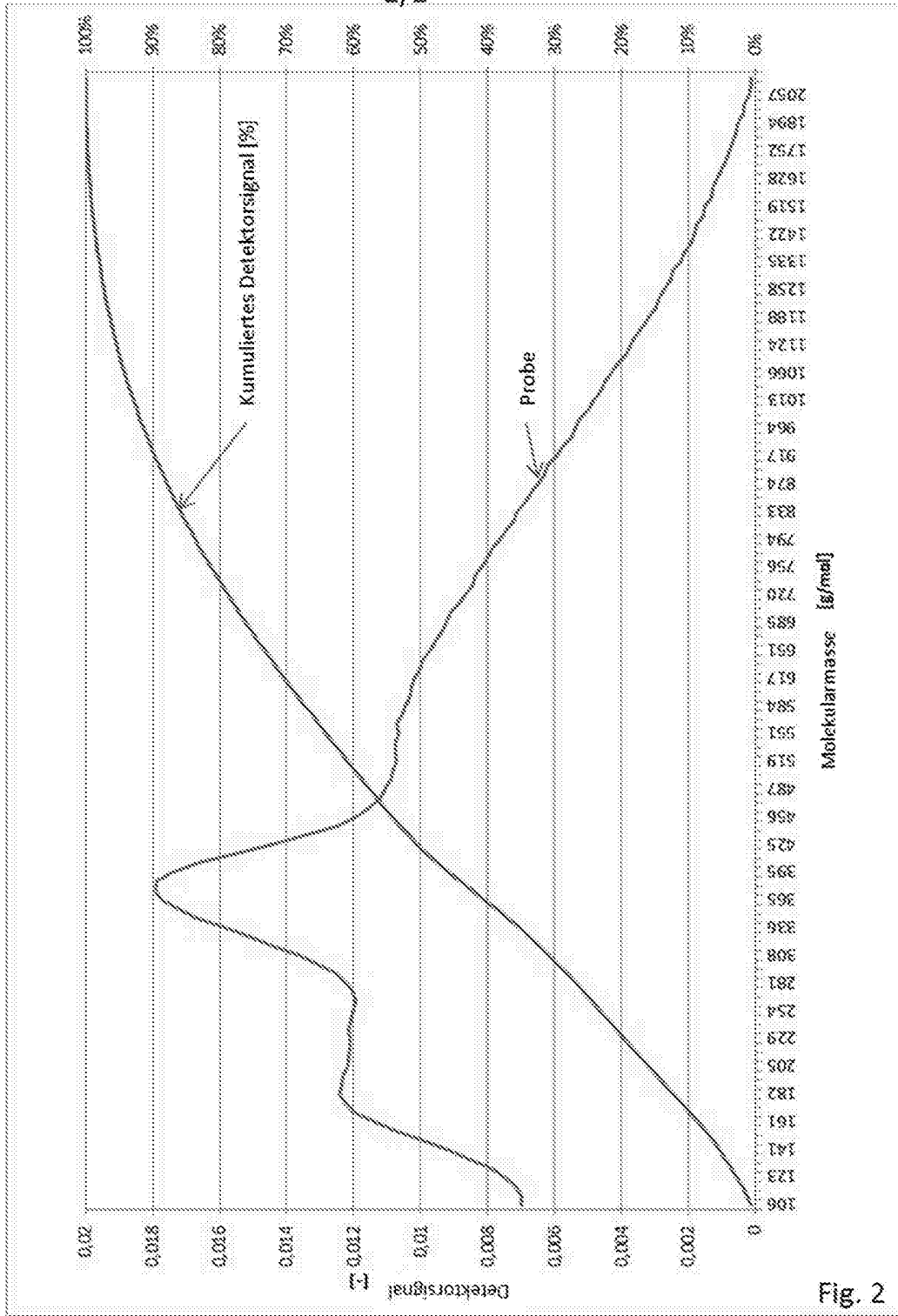


Fig. 2

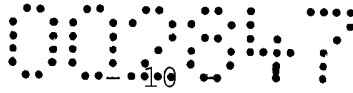
Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß IPC: C10G 1/08 (2006.01)
Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß CPC: C10G 1/08
Recherchiertes Prüfverfahren (Klassifikation): C10G
Konsultierte Online-Datenbank: EPO:WPI, EPODOC, STN:CA

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **24.02.2014** eingereichten Ansprüchen **1-12** erstellt.

Kategorie ¹⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	DE 3611340 A1 (FAIX OSKAR DIPL HOLZW DR, MEIER DIETRICH DIPL HOLZW DR) 08. Oktober 1987 (08.10.1987) Patentansprüche 1-4, Spalte 1, Zeilen 56-62.	1-4, 7, 8
X	Segimoto Y. et al., Hydrous mild hydrolysis of cellulose and red pine. Hydrogenation of solid products. Segitan Kagaku Kaigi Happyo Ronbunshu (1994), 31st, 60-62. Columbus, Ohio, USA: Chemical Abstracts, Vol. 125, 16 August 1996, the abstract No. 486585. Gesamte Zusammenfassung	1, 2, 5-8, 10
X	Berl. E. et al., Coal Hydrogenation-natural bituminous coal; artificial cellulose coal and its bitumen and residual portion. Industrial and Engineering Chemistry (1941), 33, 672-4. Columbus, Ohio, USA: Chemical Abstracts, Vol. 35, the abstract No. 26372. Gesamte Zusammenfassung	1-3, 7, 10
X	Huadong University of Science and Technologie, Peop. Rep. China. Process for hydrogenation of rapidly cracked oil from biomass. Faming Zhuanli Shenqing, 5pp. Columbus, Ohio, USA: Chemical Abstracts, Vol. 140, 15 September 2003, the abstract No. 29308. Gesamte Zusammenfassung	1, 2, 10

Datum der Beendigung der Recherche: 23.12.2014	Seite 1 von 1	Prüfer(in): BÖHM Karin
---------------------------------------------------	---------------	---------------------------

¹⁾ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.	A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein „ älteres Recht “ hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------



Neue Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verflüssigung von Schwarzlauge umfassend
 - a) Vermischen der Schwarzlauge mit mindestens einem Wasserstoffdonor und mit mindestens einem Katalysator und
 - b) Erhitzen des Gemisches aus Schritt a) auf eine Temperatur im Bereich von 300°C bis 600°C bei einem Gesamtdruck von 10 bis 800 bar über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 12 Stunden, wobei der Wassergehalt der Schwarzlauge vor dem Vermischen mit dem mindestens einen Wasserstoffdonor und dem mindestens einen Katalysator reduziert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Eisen(III)-oxidhydroxid ($\text{FeO}(\text{OH})$), Cobaltmolybdänsulfid, Fe_2O_3 , Rotschlamm und Kombinationen davon.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Eisen(III)-oxidhydroxid Katalysator $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ (gamma- $\text{FeO}(\text{OH})$), $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ (alpha- $\text{FeO}(\text{OH})$) oder eine Kombination davon ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Gemisch der Katalysator in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 17 Gew.-%, noch mehr bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Gemisch, enthalten ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schwarzlauge zusätzlich mit Schwefel oder H_2S vermischt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass im Gemisch Schwefel oder H_2S in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Gemisch, enthalten ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Wasserstoffdonor ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin), Ameisensäure, Salze der Ameisensäure, 4,5-Dihydropyren, 9,10-Dihydrophenanthren und Kombinationen davon.

00047

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Verflüssigung der Schwarzlauge bei Verwendung von 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin als Wasserstoffdonor Naphthalin aus dem Gemisch rückgewonnen und zu 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin rehydriert wird.

9. Zusammensetzung erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

ZULETZT VORGELEGTE ANSPRÜCHE