



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **275 252 A1**

4(51) C 10 G 1/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WPC 10 G / 319 354 7

(22) 31.08.88

(44) 17.01.90

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

(72) Kunze, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Sommer, Holm, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Mothes, Jochen, Dipl.-Chem.; Wolfram, Gunter, Dipl.-Chem.; Lincke, Matthias, Dipl.-Chem.; John, Heino, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Budde, Klaus, Prof. Dr.-Ing. sc. techn., DD

(54) **Verfahren zur Sumpfphasehydrierung von Kohle und/oder Schweröl**

(55) Sumpfphasehydrierung, Kohle, Schweröl, Einwegkatalysator, Pulver, Eisen, Mangan, Schüttdichte

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Sumpfphasehydrierung von Kohle und/oder Schweröl unter hohen Drücken unter Verwendung eines Einwegkatalysators. Als Katalysator wird ein Pulver eingesetzt, das Eisen und Mangan in einem Masseverhältnis von 1,2 zu 1 bis 1 zu 1,2 und 10 bis 30 Masseanteile in Prozent Eisen- und Manganverbindungen enthält.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Sumpffphasehydrierung von Kohle und/oder Schweröl, das mit einem suspendierten Katalysator arbeitet, der aus thermisch unbelasteten Verbindungen des Magnesiums und/oder Aluminiums und weiteren Metallverbindungen besteht, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Katalysator ein Pulvermaterial eingesetzt wird, das Eisen und Mangan in einem Masseverhältnis von 1,2 zu 1 bis 1 zu 1,2 enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Katalysator ein Pulver mit einer Pulverschüttdichte von maximal 0,75 kg/l, das 10 bis 30 Massenanteile in Prozent Eisen- und Manganverbindungen (berechnet als Oxide) enthält, verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Katalysator in einer Konzentration von 1 bis 3 Massenanteilen in Prozent, bezogen auf die wasserfreie Kohle, im Falle der Kohlehydrierung und von 0,1 bis 3 Massenanteilen in Prozent, bezogen auf die Gesamtmenge an zu konvertierenden Schweröl, im Falle der Schwerölhydrierung eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Sumpffphasehydrierung von Kohle und/oder Schweröl unter hohen Drücken in Anwesenheit eines Einwegkatalysators zu Flüssigprodukten, die für die Kraftstoff- und Chemieproduktherstellung geeignet sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei der Sumpffphasenhydrierung von Kohle und/oder Schweröl werden feinteilige suspendierbare Katalysatoren verwendet. Die Kohle-Öl-Maische oder das Schweröl wird dann mit dem Katalysator bei 673 bis 773 K und 10 bis 70 bar in Gegenwart von Wasserstoff in Sumpffphasenreaktoren in bekannter Weise behandelt.

Als Katalysatoren werden hauptsächlich Verbindungen des Fe, Zn, Cr, Cu, Mo, W, Ni, Co und Al beschrieben.

So wird nach der Patentschrift WP C 10 G/3063386 ein Einwegkatalysator für die Schwerölhydrierung vorgeschlagen, der aus einer Kombination von getrockneten schwermetallhaltigen Dickschlämmen und thermisch unbelasteten Verbindungen des Magnesiums und/oder Aluminiums besteht, deren Teilchen Metallverbindungen als Bestandteile enthalten, die sich durch die Einwirkung der Schwerkraft nicht trennen und entmischen und frei von kohlestämmigen Materialien sind. Aus der Patentschrift geht hervor, daß dieser Katalysator neben Al und Mg noch Verbindungen des Zn, Ni, Cu, Cr und Fe enthält und für die Schwerölhydrierung geeignet ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur Sumpffphasehydrierung von Kohle und/oder Schweröl, das zur Herstellung von wertvollen Flüssigprodukten geeignet ist und mit einem hochaktiven und gut suspendierbaren Katalysator arbeitet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird, besteht in der Entwicklung eines Verfahrens zur Sumpffphasehydrierung von Kohle und/oder Schweröl, bei dem durch Einsatz eines hochaktiven Katalysators hohe Ausbeuten an Flüssigprodukten realisiert werden.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Sumpffphasehydrierung von Kohle und/oder Schweröl gelöst, bei dem die Kohle-Öl-Maische oder das Schweröl mit einem pulverförmigen Katalysator (Korngröße $\leq 150 \mu\text{m}$), der in bekannter Weise aus thermisch unbelasteten Verbindungen des Magnesiums und/oder Aluminiums in Kombination mit anderen Metallverbindungen besteht und Eisen und Mangan in einem Masseverhältnis von 1,2 zu 1 bis 1 zu 1,2 enthält, hydriert wird. Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei dem genannten Masseverhältnis ein Maximum an Flüssigprodukten erhalten wird. Dabei hat es sich als günstig erwiesen, wenn die Eisen- und Manganverbindungen (berechnet als Oxide) im Katalysator zu 10 bis 30 Masseanteile in Prozent enthalten sind.

Um einen universellen Einsatz des Katalysators für die Kohle- und Schwerölhydrierung zu gewährleisten, beträgt die Pulverschüttdichte maximal 0,75 kg/l.

Erfindungsgemäß wird ein Katalysator verwendet, der eine Kombination von entwässerten schwermetallhaltigen Dickschlämmen und thermisch unbelasteten Verbindungen des Magnesiums und/oder Aluminiums darstellt.

Als schwermetallhaltige Dickschlämme kommen stofflich nicht genutzte Abprodukte der Galvanikindustrie, der Ledererarbeitenden Industrie, der Pigmentfarbenherstellung, der metallverarbeitenden Industrie und der Ferromanganherstellung in Betracht.

Derartige Abprodukte enthalten Schwermetallverbindungen, wie z. B. des Zn, Ni, Cr, Fe, Cu und Mn und wurden bisher auf Deponien abgelagert. Die Katalysatoren erhält man, indem die schwermetallhaltigen Dickschlämme und die thermisch unbelasteten Verbindungen des Magnesiums und/oder Aluminiums z. B. nach dem Prinzip der Zerstäubungstrocknung verarbeitet werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird eine Kohle-Öl-Katalysator-Maische mit einer Katalysatorkonzentration von 1 bis 3 Massenanteilen in Prozent, bezogen auf wasserfreie Kohle, hergestellt. Diese Maische wird in bekannter Weise auf Druck gebracht, aufgeheizt und bei Temperaturen von 673 bis 773 K und 10 bis 30 MPa in Gegenwart eines wasserstoffhaltigen Gases hydriert. Das Reaktionsprodukt wird anschließend über ein Abscheidersystem geleitet und in feste, flüssige und gasförmige Komponenten getrennt.

Bei der Schwerölydrierung wird eine Schweröl-Katalysatormischung mit einer Katalysatorkonzentration von 0,1 bis 3 Massenanteilen in Prozent, bezogen auf die Gesamtmenge an zu konvertierendem Schweröl, bei 573 bis 773 K und 7 bis 30 MPa mit Wasserstoffgas durch eine Sumpphasereaktionszone geleitet. Das nach dem Abscheidersystem getrennte Reaktionsprodukt wird anschließend zu Kraftstoff- und Chemieprodukten aufgearbeitet. Durch die erfindungsgemäße Verwendung eines eisen- und manganhaltigen Katalysators werden hohe Ausbeuten an Destillatölen erhalten, was den Rückstandsanfall verringert und somit die Gesamtkonomie der Sumpfphasehydrierung günstig gestaltet.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soli an folgenden Beispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

Es wurden Hydrierversuche in einem 2l-Pendelautoklaven durchgeführt. Die Versuche erfolgten unter folgenden Standardbedingungen:

H ₂ -Anfangskaltdruck	9,0 MPa
Reaktionsdruck	24,0–26,5 MPa
Versuchstemperatur	703 K
Haltezeit bei 703 K	15 min
Aufheizrate	5 grd/min
Einsatzproduktmenge (Kohle-Öl-Maische und Katalysator)	etwa 720 g

Für alle Versuche wurde eine Kohle-Öl-Maische aus Braunkohle (EGR-Staub) und Schwelmittelölrückstand verwendet (Zusammensetzung und Eigenschaften siehe Tabelle 1).

Die Herstellung der Kohle-Öl-Maische erfolgte in einer Kugelmühle. Dabei wurde der erfindungsgemäße Katalysator (Zusammensetzung der Katalysatoren siehe Tabelle 2) in einer Konzentration von 2 Massenanteilen in Prozent, bezogen auf wasserfreie Kohle, zugegeben. Das Anmaischverhältnis betrug 1:2 (1 Teil Kohle auf 2 Teile Anmaischöl).

720 g der Kohle-Öl-Maische wurden in den Autoklav gefüllt und bei Standardbedingungen hydriert. Nach dem Abkühlen wurden die Anteile an Flüssigprodukt, Feststoff, Reaktionswasser, Gas und Verlusten bestimmt (siehe Tabelle 3).

Das Flüssigprodukt setzt sich aus dem Zentrifugat des Rohverflüssigungsprodukts und dem extrahierten Flüssigprodukt des ölhaltigen Rückstandes zusammen.

Als Bewertungsmaßstab für die Hydrieraktivität der Katalysatoren wurde die Flüssigproduktmenge herangezogen.

Die Katalysatoren A bis D wurden durch Sprühtrocknung einer feststoffhaltigen Slurry hergestellt. Diese Slurry enthält Abprodukte in Form von Dickschlamm, zusätzlich wurden Al₂O₃ und/oder MgO vor der Sprühtrocknung suspendiert.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren A bis C enthalten Manganverbindungen.

Alle Katalysatoren wiesen eine Korngröße von $\leq 150 \mu\text{m}$ auf. Aus Tabelle 3 geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren eine höhere Aktivität aufweisen als der Vergleichskatalysator D.

Tabelle 1

Zusammensetzung und Eigenschaften der Einsatzstoffe

EGR-Staub	
Aschegehalt	12,5 Massenanteile in Prozent
Wassergehalt	8,7 Massenanteile in Prozent
Elementaranalyse	
C	56,8 Massenanteile in Prozent
H	6,5 Massenanteile in Prozent
N	0,3 Massenanteile in Prozent
S	1,7 Massenanteile in Prozent
Anmaischöl	
Dichte (293 K)	1,0068 g/ml
Stockpunkt	305 K
Wassergehalt	Spuren
Conradsontest	9,6 Massenanteile in Prozent
Asphaltgehalt	4,5 Massenanteile in Prozent
Toluun unlösliches	0,24 Massenanteile in Prozent
Viskosität bei 323 K	83 mPa · s
bei 333 K	46 mPa · s

Elementaranalyse	
C	84,7 Massenanteile in Prozent
H	10,2 Massenanteile in Prozent
N	0,2 Massenanteile in Prozent
S	1,1 Massenanteile in Prozent
Vakuumsiedekurve	
SB	562 K
5 Volumenanteile	583 K
10 in Prozent	595 K
20 in Prozent	615 K
30 in Prozent	635 K
40 in Prozent	660 K
50 in Prozent	684 K
60 in Prozent	709 K
70 in Prozent	740 K
80 in Prozent	781 K
SE	788 K/81 Volumenanteile in Prozent

Tabelle 2
Zusammensetzung der Katalysatoren

	A	B	C	D
	Massenanteile in Prozent			
ZnO	17,4	11,0	16,3	17,6
CuO	4,9	4,6	6,8	3,7
NiO	6,9	6,6	9,7	5,3
Cr ₂ O ₃	6,1	5,8	8,6	4,7
Fe ₂ O ₃	4,5	15,0	12,0	3,5
MnO ₂	6,0	13,8	11,0	—
Na ₂ O	2,9	2,7	4,0	2,2
CaO	2,2	2,1	3,1	1,7
SiO ₂	0,5	0,5	0,7	0,4
SO ₄ ²⁻	6,4	6,1	9,0	4,9
PO ₄ ³⁻	5,9	5,6	8,3	4,5
Cl ⁻	0,3	0,3	0,5	0,2
Al ₂ O ₃	36,0	—	5,0	27,0
MgO	—	25,9	5,0	24,3

Tabelle 3
Hydrierergebnisse

Katalysator	Katalysator- konzentration	Flüssigprodukt- ausbeute	Fest- stoff	Wasser	Gas + Verluste
		Massenanteile in Prozent			
A	2	71,5	13,1	4,0	11,4
B	2	71,4	13,0	3,8	11,8
C	2	72,0	12,8	3,6	11,6
D	2	71,3	12,9	3,7	12,1

Beispiel 2

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

Kaltdruck Wasserstoff	9,0 MPa
Reaktionsdruck	22,8–25,3 MPa
Aufheizrate	5 grd/min
Versuchstemperatur	703 K
Haltezeit bei 703 K	15 min
Einsatzproduktmenge	etwa 700 g

700 g eines braunkohlestämmigen Schweröls (Zusammensetzung und Eigenschaften siehe Tabelle 4) wurden mit jeweils 1 Massenanteil in Prozent des Katalysators gemischt (Zusammensetzung der Katalysatoren siehe Tabelle 5). Katalysator E wird auf ähnliche Weise hergestellt wie die Katalysatoren A bis D (siehe Beispiel 1). Die Schweröl-Katalysatormischung wurde in den Autoklav gefüllt und unter Standardbedingungen hydriert.

Nach erfolgter Abkühlung wurde das Reaktionsprodukt destilliert. Zur Bewertung der katalytischen Aktivität diente der Anteil der bis 623 K abdestillierten Leicht- und Mittelöle. Dabei zeigt der manganhaltige Katalysator bessere katalytische Wirksamkeit als der Vergleichskatalysator E (siehe Tabelle 6).

Tabelle 4

Zusammensetzung und Eigenschaften des Schweröls

Dichte (293 K)	1,0190 g/ml
Stockpunkt	309 K
Flammpunkt	418 K
Conradsontest	9,6 Massenanteile in Prozent
Asphaltgehalt	6,4 Massenanteile in Prozent
Vakuumsiedeanalyse	
SB	565 K
5 Volumenanteile in Prozent	591 K
10 Volumenanteile in Prozent	604 K
20 Volumenanteile in Prozent	623 K
30 Volumenanteile in Prozent	647 K
40 Volumenanteile in Prozent	672 K
50 Volumenanteile in Prozent	698 K
60 Volumenanteile in Prozent	713 K
70 Volumenanteile in Prozent	766 K
SE	791 K/74 Volumenanteile in %

Tabelle 5

Zusammensetzung der Katalysatoren

	Katalysator	
	A	E
	Massenanteile in Prozent	
ZnO	17,4	23,0
NiO	6,9	6,9
CuO	4,9	5,0
Cr ₂ O ₃	6,1	6,0
Fe ₂ O ₃	4,5	4,5
MnO ₂	6,0	–
Na ₂ C	2,9	2,9
CaO	2,2	2,3
SiO ₂	0,5	0,4
SO ₄ ²⁻	6,4	6,4
PO ₄ ³⁻	5,9	5,9
Cl ⁻	0,3	0,3
Al ₂ O ₃	36,0	36,4

Tabelle 6

Hydrierergebnisse

Katalysator	Katalysator- konzentration Massenanteile in Prozent	Leicht- und Mittelöle bis 623 K siedend Volumenanteile in Prozent
A	1	50,9
E	1	50,0

Beispiel 3

Die Katalysatoren A bis E wurden in verschiedenen Konzentrationen bei der Kohle- bzw. Schwerölhydrierung eingesetzt. Die Versuchsbedingungen entsprachen denen aus den Beispielen 1 und 2. Die Versuchsbedingungen sind in den Tabellen 7 und 8 dargestellt.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen höhere Aktivitäten als die Vergleichskatalysatoren D und E auf, sowohl bei der Kohle- als auch bei der Schwerölhydrierung.

Tabelle 7
Ergebnisse der Kohlehydrierung

Katalysator	Katalysator- konzentration	Flüssigprodukt	Fest- stoffe	Wasser	Gas + Verluste
		Massenanteile in Prozent			
A	1	71,4	12,8	3,9	11,9
A	3	72,3	12,6	3,9	11,2
B	1	71,2	12,9	4,1	11,8
B	3	72,2	12,8	4,0	11,0
C	1	71,2	13,0	4,0	11,8
C	3	72,3	12,8	4,2	10,7
D	1	71,0	13,2	3,7	12,1
D	3	72,0	12,9	4,0	11,1

Tabelle 8
Ergebnisse der Schwerölhydrierung

Katalysator	Katalysator- konzentration Massenanteile in %	Leicht- und Mittelöle bis 623 K siedend
		Volumenanteile in %
A	0,5	50,4
A	2,5	50,0
E	0,5	49,8
E	2,5	49,7