



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **255 539 A1**

4(51) C 10 G 1/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 10 G / 295 782 1	(22)	31.10.86	(44)	06.04.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

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

(72) Kunze, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Sommer, Holm, Dr. Dipl.-Chem.; Mothes, Jochen, Dipl.-Chem.; John, Heino, Dr. Dipl.-Chem.; Becker, Karl, Dr. Dipl.-Chem.; Kraak, Peter, Dr. Dipl.-Phys.; Kulbe, Bernd, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Friedel, Klaus, Dipl.-Ing.; Liebscher, Reiner, Dr.-Ing. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur katalytischen Kohlehydrierung in der Sumpffphase

(55) Kohlehydrierung, Sumpffphase, Katalysator, Eisenoxid, Mischkristallphase, Alumosilikat

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Kohlehydrierung in der Sumpffphase unter den allgemein bekannten Bedingungen. Die Zielstellung, dafür einen kostengünstigen, leicht beschaffbaren und sehr hydrieraktiven Katalysator zu finden, wurde erreicht, indem ein Katalysator eingesetzt wird, der durch Abrösten von Eisenkies in der Wirbelschicht entsteht und als Hauptbestandteil Eisenoxid, das als wesentliches Strukturmerkmal eine Mischkristallphase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ aufweist, und 5 bis 30 Ma.-% alkalihaltige, wenig kristalline Alumosilikate enthält. Der Katalysator wird in einer Menge von 0,5 bis 10 Ma.-%, bezogen auf die wasser- und aschefreie Kohle, zugesetzt und enthält mehr als 80 % Teilchen mit einem Korndurchmesser kleiner 100 μm .

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur katalytischen Kohlehydrierung in der Sumpffphase, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Katalysator, der als Hauptbestandteil Eisenoxid, das als wesentliches Strukturmerkmal eine Mischkristallphase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ aufweist, sowie 5 bis 30 Ma.-% alkalihaltige, wenig kristalline Alumosilikate enthält, eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Katalysator das Röstprodukt von Eisenkies ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß mehr als 80 % aller Katalysatorteilchen einen Korndurchmesser kleiner $100\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der erfindungsgemäße Katalysator in einer Menge von 0,5 bis 10 Ma.-%, bezogen auf die wasser- und aschefreie Kohle, zugesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Kohlehydrierung in der Sumpffphase, nach dem ein fließfähiges Gemisch aus getrockneter Braunkohle und einem Anmaischöl in Gegenwart eines darin suspendierten Hydrierkatalysators unter Wasserstoffdruck erhitzt wird und dessen Reaktionsprodukt zur Herstellung von Kraftstoffkomponenten und Chemierohstoffen dient.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß für die Hydrierung von Kohle feingemahlene eisenhaltige Katalysatoren verwendet werden, die in die angemischte Kohle in feinverteilter Form eingebracht werden und nach einem einmaligen Passieren der Hydrierzone zusammen mit der Kohlenasche und der unumgesetzten Kohle von den Flüssigprodukten in geeigneter Weise abgetrennt werden.

Eine Rückgewinnung dieser Katalysatoren aus den abgetrennten Feststoffen ist technisch sehr aufwendig, unökonomisch und deshalb nicht üblich.

Aus diesen Gründen werden für die Sumpffphasenhydrierung von Kohle vorzugsweise billige eisenoxidhaltige Materialien eingesetzt.

Bekannt ist der Einsatz von getrocknetem Rotschlamm, der bei der Aluminiumoxidproduktion als Abprodukt gebildet wird und der Eisen in Form von FeOOH und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sowie beträchtliche Mengen (30 bis 50 Ma.-%, bezogen auf die Trockenmasse) an Aluminium- und Siliziumverbindungen enthält. Diese liegen hauptsächlich als kristallisierter Hydroxysodalith vor, der sich wegen seiner katalytischen Inaktivität ungünstig auf den Hydrierprozeß auswirkt.

Nachteilig wirken sich auch die hohen Kosten bei der Trocknung des bis zu 65 Ma.-% Wasser enthaltenden Rotschlammes für die Gesamtkonomie der Hydrierung aus. Des weiteren enthält der in neuerer Zeit anfallende Rotschlamm gegenüber dem früher eingesetzten Rotschlamm mit 45 bis 50 Ma.-% Fe_2O_3 nur noch 25 bis 35 Ma.-% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Der relativ niedrige Eisengehalt ergibt sich aus der Verarbeitung anderer zur Verfügung stehender Bauxite und aus einem veränderten Bauxitaufschlußverfahren. Wegen des relativ geringen Eisengehaltes macht sich deshalb ein Zusatz von Eisenverbindungen erforderlich, um ca. 45 Ma.-% Fe_2O_3 , bezogen auf die Trockenmasse, zu realisieren.

Durch diese Zugabe von Eisenverbindungen erhöht sich der Aufwand zur Katalysatorherstellung beträchtlich.

Weiterhin ist die Verwendung von Eisenkies (Pyrit, FeS_2) in feingemahlener Form als Katalysator bekannt (vergl. K. M. Virendra et al. Fuel 65 — 1986 — 790; Pittsburg and Midway Coal Mining Co. „Research on Solvent Refined Coal“, Technical Process Report for the period April 1 July 31, 1982, US Dept of Energy, Report DOE/PC/40005-23).

Hierbei wird Eisen in der sulfidischen Form als FeS_2 eingesetzt. Es wurde jedoch nachgewiesen, daß der Eisenkies selbst nur wenig aktiv ist und erst während des Hydrierprozesses in eine andere sulfidische Form, die dann katalytisch wirksamer ist, übergeht.

Die katalytische Aktivität von Eisenkies ist nicht hoch, so daß erst ein Zusatz anderer Erzkonzentrate (wie z. B. Molybdänerz) die Aktivität wesentlich erhöht, um technisch angestrebte Kohleumsätze und Ausbeuten zu erzielen. Jedoch ist ein Zusatz von Molybdänerzen zu Eisenpyritkatalysatoren im großtechnischen Maßstab aus Kostengründen und der Verfügbarkeitsproblematik nicht zu realisieren.

Mit dem Einsatz von Eisenkern (Pyrit) in die Kohlehydrierung steht dieser jedoch als Ausgangsstoff für die Gewinnung von Schwefelsäure nicht mehr zur Verfügung. Beim Abrösten von Eisenkies wird SO_2 gewonnen, das zu SO_3 oxydiert wird und zur Erzeugung von Schwefelsäure dient.

Des weiteren ist die Verwendung von Eisenerzen als Sumpffphasekatalysator beschrieben (DE-OS 30 09 694, JP 6.116 785). Das Eisen liegt in den verwendeten Eisenerzen hauptsächlich als Oxid vom Typ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ oder als FeOOH vor (Hämatit, Limonit). In den o. g. Patentschriften wird darauf orientiert, das Eisenerz in sehr feingemahlener Form mit einer Teilchengröße kleiner $40\text{ }\mu\text{m}$ einzusetzen, um die erforderliche katalytische Aktivität zu erhalten. Das pulverisierte Eisenerz mit der angestrebten Teilchengröße kann durch Brechen und anschließendes Vermahlen in einer Mühle, wie z. B. Kugelmühle, oder durch Vermahlen in einem Naßverfahren unter Einsatz eines speziellen Lösungsmittels erhalten werden. Es ist folglich ein hoher

Mahlaufwand erforderlich, der überproportional mit Verringerung der Korngröße im Bereich $40\text{ }\mu\text{m}$ ansteigt. Nach der DE-OS 31 42 825 wird Gichtstaub, der bei der Erzverhüttung im Hochofen anfällt, und nach DE-OS 32 10 500 wird eisenhaltiger Staub aus den Abgasen der Stahlkonvertierung als Katalysator für die Kohlehydrierung vorgeschlagen. Diese Produkte, in denen Eisen als Metall und als $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vorliegt, sind grob kristalline Pulver und ihre katalytische Wirkung ist wegen des Eisenmetallanteiles nicht so hoch, bezogen auf das Gesamtisen. Die Metallpartikel werden oberflächlich sulfidisiert, so daß nur die Oberfläche katalytisch wirksam ist. Das Eisen im Inneren der Teilchen ist jedoch katalytisch wirkungslos. Ein weiterer Nachteil des Einsatzes dieser eisenhaltigen Stäube in der Kohlehydrierung besteht darin, daß sie zur Erzeugung von Roheisen nicht mehr zur Verfügung stehen, da ihre Rückgewinnung aus dem Hydrierabschlamm unökonomisch ist. Somit sind als eisenhaltige Katalysatoren nur Eisenpulver, FeS_2 , FeOOH , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in reiner Form bekannt bzw. Materialien, die diese Phasen enthalten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, ein Verfahren zur katalytischen Kohlehydrierung in der Sumpffphase zu entwickeln, das mit einem kostengünstigen, leicht beschaffbaren und sehr hydrieraktiven Katalysator arbeitet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird, besteht darin, ein Verfahren zur Sumpffphasenhydrierung von Braunkohle zu entwickeln, das mit einem Eisenkatalysator arbeitet, der bei einem stoffwandelnden Verfahren als Zwangsanfallprodukt anfällt und ohne weitere Vorbehandlung direkt als Sumpffphasenkatalysator eine hohe Ausbeute an Zielprodukten gewährleistet und keine unerwünschten Stoffe einbringt, die zu Nebenreaktionen führen oder im Zielprodukt verbleiben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Katalysator für die katalytische Kohlehydrierung in der Sumpffphase eingesetzt wird, der als Hauptbestandteil Eisenoxid, das als wesentliches Strukturmerkmal eine Mischkristallphase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ aufweist und 5 bis 30 Ma.-% alkalihaltige, wenig kristalline Alumosilikate enthält.

Der erfindungsgemäße Katalysator entsteht als Koppelprodukt beim Abrösten von Eisenkies im Temperaturbereich bis zu 1223 K in einem Wirbelschichtapparat unter Zugabe von Luft mit einer Verweilzeit von 5 bis 60 Sekunden.

Die Hauptmenge des Röstoproduktes (Abbrand) wird anschließend aus dem Gasstrom in einem Abhitzeessel und einer elektrischen Gasreinigung abgeschieden und das schwefeldioxidhaltige Rostgas den Anlagen zur Schwefelrückgewinnung zugeführt.

Dieses Röstoprodukt ist trocken, pulvrig und ist pneumatisch ohne Probleme förderbar. Es besteht aus sehr kleinen Teilchen, wobei vorzugsweise mehr als 80 % der Teilchen einen Korndurchmesser kleiner $100\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß das Röstoprodukt bei der Sumpffphasenhydrierung von Braunkohle eine hohe katalytische Aktivität bezüglich der Ausbeute an Destillaten zeigt. Die im Röstoprodukt enthaltenen Eisenoxide des Typs $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Fe_3O_4 werden offenbar besonders schnell in die katalytisch wirkenden Sulfidspezies überführt, was die überraschend hohe Aktivität des Katalysators erklärt. Dieser Effekt ist unerwartet, da infolge der hohen Temperaturen in der Wirbelschicht bis zu 1223 K eigentlich hauptsächlich ein stabiles, wenig aktives Oxid ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) entstehen sollte.

Die im Katalysator vorkommenden alkalihaltigen Alumosilikate fördern eine feindisperse Verteilung der Eisenoxide $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Fe_3O_4 , was für deren hohe Reaktivität mitbestimmend ist.

Das Röstoprodukt wird in seiner Anfallform mit gemahlener und vorgetrockneter Braunkohle und einem erdöl- und/oder kohlestämmigen Anmaischöl vermischt. Die daraus resultierende Kohlemaishe wird in bekannter Weise auf Druck gebracht, aufgeheizt und bei 20 bis 30 MPa und 623 bis 753 K in Gegenwart von Wasserstoff hydriert. Die Katalysatorkonzentration beträgt dabei 0,5 bis 10 Ma.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Ma.-%, bezogen auf die wasser- und aschefreie Kohle. Das Hydrierprodukt wird anschließend in Fraktionen zerlegt.

Das Röstoprodukt wird wegen seines Schwefelgehaltes nicht in der Metallurgie als Eisenerz verwendet, da es Schwefel, insbesondere als Eisensulfat, enthält und sich für die Verhüttung nicht eignet.

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz des Röstoproduktes als Sumpffphasenkatalysator werden die hohen Katalysatorherstellungskosten, die insbesondere durch Fällungs-, Trocknungs- und Mahlstufen entstehen, minimiert, was letztendlich zur Verbesserung der Gesamtökonomie des Hydrierkomplexes beiträgt. Des weiteren wird neben der Verwendung als Zuschlagsstoff in der Zementindustrie eine weitere stoffwirtschaftliche Verwertung des Röstoproduktes realisiert.

Die Erfindung wird anhand eines nachfolgenden Beispiels weiter erläutert.

Beispiel 1

120 g vorgetrocknete und feingemahlene Braunkohle (Zusammensetzung siehe Tabelle 1) mit einem Aschegehalt von 13,2 Ma.-%, einem Restwassergehalt von ca. 2 Ma.-% und einem maximalen Korndurchmesser von 0,2 mm wurde mit 240 g Anmaischöl (Zusammensetzung siehe Tabelle 2) und mit 5,1 g des erfindungsgemäßen Katalysators (Zusammensetzung siehe Tabelle 3), das entspricht ca. 5 Ma.-%, bezogen auf die wasser- und aschefreie Kohle, zu einer Kohlemaishe verrührt.

Um die Vorteile des erfindungsgemäßen Katalysators gegenüber bekannten suspendierbaren Hydrierkatalysatoren darzustellen, wurden Vergleichsversuche mit Rotschlamm (Zusammensetzung siehe Tabelle 4), der bei der Aluminiumoxidproduktion als Abprodukt anfällt, und mit einem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -reichen Eisenerz, dem Brauneisenstein, durchgeführt. Alle Katalysatoren bestanden aus Teilchen mit einem Korndurchmesser kleiner $200\text{ }\mu\text{m}$. Die hergestellte Kohlemaishe wurde in einen 1-l-Schüttelautoklav gegeben, dieser wurde mit Stickstoff inertisiert, und anschließend wurde Wasserstoff zugegeben. Die eingesetzte Versuchscharge wurde danach aufgeheizt. Die Hydrierung fand bei 733 K und einem Wasserstoffheißdruck von 27,5 MPa 60 Minuten statt. Anschließend wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und das gesamte Hydrierprodukt wurde zur Abtrennung der Feststoffe bei ca. 333 K und 2500 U/min zentrifugiert. Das Flüssigprodukt wurde anschließend einer destillativen Trennung unterzogen.

Zuerst wurden bei Temperaturen bis ca. 573 K unter Normaldruck die leichtsiedenden Öle und ein Teil der Mittelöle abdestilliert. Nach Abkühlung des Destillationssumpfes auf ca. 373 K wurde ein Vakuum von ca. 1600 Pa angelegt und bis 573 K weitere Öle abdestilliert.

Im Destillationskolben verblieb ein hochsiedender Rückstand. Die bei Raumtemperatur gasförmigen Hydrierprodukte blieben bei den Betrachtungen unberücksichtigt.

Als Ölausbeute wurden die abdestillierten Flüssigprodukte, nach Abzug der zur Anmischung verwendeten Anmischölmenge von 120 g, bezogen auf die wasser- und aschefreie Kohle, bezeichnet.

Aus der Tabelle 5, in der die Versuchsergebnisse zusammengefaßt sind, geht hervor, daß durch den erfindungsgemäßen Einsatz des Röstproduktes von Eisenkies gegenüber der Verwendung von Rotschlamm und Eisenerz ein höherer Ölgewinn bei der Kohlehydrierung realisiert wird.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Braunkohle

Gesamtaschegehalt
(bezogen auf die wasserfreie Kohle) 13,6 Ma.-%

Flüchtige Bestandteile
(bezogen auf die wasser- und aschefreie Kohle) 64 Ma.-%

Teer der Schwelanalyse
(bezogen auf die wasser- und aschefreie Kohle) 19,3 Ma.-%

Elementaranalyse der wasser- und aschefreien Kohle (Ma.-%)

C	H	O	N	S	C	:	H
71,1	5,90	21,3	0,46	1,3	12,1	:	1

Aschezusammensetzung, bezogen auf 100% Asche

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O + Cl
21,3	11,0	11,0	23,5	3,7	25,7	—

Tabelle 2

Zusammensetzung und Eigenschaften des Schwelereimittelölrückstandes

Dichte (323 K) 0,983 g/ml

Stockpunkt 305 K

Flammpunkt 438 K

Asphaltengehalt 3,1 Ma.-%

Viskosität (313 K) 39,4 mPa. s

(333 K) 11,1 mPa. s

Phenolgehalt 7,34 Ma.-%

Wassergehalt —

Siedebeginn 417 K

5 Vol.-% 562 K

20 Vol.-% 592 K

50 Vol.-% 668 K

Paraffine/Aromaten 4,16

Tabelle 3

Zusammensetzung des Röstproduktes von Eisenkies (wasserfrei, Ma.-%), bezogen auf den Metallgehalt

Na	2,5
Al	4,6
Si	8,1
S	1,3
K	2,7
Ca	0,3
Ti	0,1
Fe	42,8
Zn	0,3

Tabelle 4

Zusammensetzung des Rotschlammes (wasserfrei, Ma.-%)

Fe ₂ O ₃	31,2
Al ₂ O ₃	26,1
SiO ₂	18,6
CaO	2,6
MgO	2,6
TiO ₂	4,5
Na ₂ O	14,0
weitere Oxide und Bestandteile	0,4

Tabelle 5

Abhängigkeit der Ölausbeute vom Katalysatortyp (bezogen auf die wasser- und aschefreie Kohle)

	Röstprodukt	Rotschlamm	Brauneisen- stein
Temperatur (K)	733	733	733
H ₂ -Druck (MPa)	27,5	27,5	27,5
Reaktionszeit (min)	60	60	60
Katalysatorkonzentration (Ma.-%)	5	5	5
Ölausbeute (Ma.-%)	33,8	28,2	29,6