

TP343
P5
1973

ORIGINAL

Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle

von

Professor Dr. phil. D. Sc. h. c. H. Pichler

unter Mitarbeit von

Dr. H. E. Driesen, Priv.-Doz. Dr. K. Griesbaum, Dipl.-Ing. Th. Keike, Dr. P. Hennenberger,

Dr.-Ing. B. R. Rao, Dr. H. O. Reitemeyer, Dr. L. Sieg, Priv.-Doz. Dr. H. Schulz

**Carl Engler und Hans Bunte-Institut für Mineralöl- und Kohleforschung
und Institut für Gastechnik, Feuerungstechnik und Wasserchemie
der Universität Karlsruhe**

1 9 7 0

75-582956

2 - SEP 12
Copy 1974

Besonderer Dank sei ausgesprochen dem Bundesbeauftragten für den Steinkohlenbergbau und die Steinkohlenbergbaugebiete, dem Fachverband Kohlechemie und verwandte Gebiete e.V., der Geschäftsstelle der Statistik der Kohlenwirtschaft, der Rheinische Braunkohlenwerke AG, der Ruhrkohle AG, der Saarbergwerke AG und dem Stat. Bundesamt für das zur Verfügung gestellte statistische Material; ferner der South African Coal, Oil and Gas Corporation Ltd. (Sasol) für die Zurverfügungstellung eingehender Wirtschaftlichkeitsberechnungen auf dem Gebiete der Synthese und der Hydrierung; einer Reihe von Mineralölgesellschaften und Ingenieurfirmen für die Stellungnahme zu Einzelfragen; den auf Seite 8 genannten Mitgliedern der zwei Kolloquien für die Unterstützung der vorliegenden Arbeiten durch Überlassung von wertvollem Zahlenmaterial und für ihre persönliche Mitwirkung anlässlich der beiden Sitzungen.

Zusammenfassung

=====
Die Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle findet besonderes Interesse in Ländern, die über große Kohlevorräte, jedoch nicht über genügend eigene Ölvorkommen verfügen. Vor 1945 wurden vor allem in Deutschland zwei Verfahren - die Kohlehydrierung und die Synthese nach vorheriger Vergasung der Kohle - entwickelt und großtechnisch angewandt. Damals wurde etwa die Hälfte des deutschen Kraftstoffbedarfes auf dieser Basis gedeckt. Die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren hängt in erster Linie vom Preisverhältnis Kohle : flüssige Kraftstoffe ab. Bei einem Preisverhältnis von beispielsweise 1 : 12 bis 1 : 14 zwischen Steinkohle und daraus hergestelltem Benzin war seinerzeit ein wirtschaftlicher Betrieb möglich. Nachdem die Preisrelation Steinkohle : Erdölbenzin (ab Zeche bzw. ab Raffinerie) in der Bundesrepublik heute etwa 1 : 1 beträgt, ist es derzeit ausgeschlossen, zu wirtschaftlich vertretbaren Bedingungen Kraftstoffe aus Kohle zu gewinnen. Nur politische Gesichtspunkte könnten den Anlaß geben, neuerlich eine Umwandlung von Kohle zu flüssigen Kraftstoffen ins Auge zu fassen.

An den chemisch-technischen Grundlagen der Umwandlung der Kohle hat sich seit den früheren Arbeiten in Deutschland prinzipiell nichts geändert. Die in der BRD, in USA und in Südafrika betriebene Weiterentwicklung zielte vor allem auf eine Verbesserung der Verfahrenstechnik, d.h. auf eine Verringerung der Anlage- und Umwandlungskosten, sowie auf eine Verbesserung der Produktqualität hin. Bei der Hydrierung konnten diese Arbeiten bislang nicht zu einem betriebsreifen Konzept für eine Großanlage führen, so daß auf diesem Gebiet die alten Erfahrungen der IG-Farbenindustrie AG nach wie vor Stand der Technik sind. Im Falle der Synthese wurde in Südafrika eine Großanlage errichtet, die seit Jahren zufriedenstellend arbeitet - in wirtschaftlicher Hinsicht nicht

zuletzt deshalb, weil dort der Preis der Kohle nur etwa 1/6 des Preises in der Bundesrepublik beträgt, während die Benzinpreise ab Raffinerie ca. 3-fach höher liegen.

Die im Zusammenhang mit der Umwandlung der Kohle in flüssige Kraftstoffe wichtigen Verfahren werden in dem vorliegenden Bericht eingehend behandelt. Einen Überblick über die Kosten unter Zugrundelegung verschiedener Rohstoffe (Steinkohle, Braunkohle oder Erdgas) vermittelt Abb. 7-1 auf Seite 341 der Studie.

Wollte man in der Bundesrepublik eine Anlage zur Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle errichten, so müßte man von vornherein in Kauf nehmen, daß das Produkt zur Zeit etwa 3,5...5 mal teurer ist als Erdölbenzin (ab Raffinerie). Geeignete Kohlen als Ausgangsbasis sind in den Lagerstätten an Ruhr und Saar und im rheinischen Braunkohlenrevier in hinreichender Menge vorhanden.

Ungeachtet dieser Situation sollte im Hinblick auf eventuelle künftige Entwicklungen auf dem Energiesektor eine Reihe von bisher ungelösten Problemen, auf welche im Kap. 8 der Studie hingewiesen wurde, wissenschaftlich bearbeitet werden. Ihre Klärung könnte eine wichtige Basis für eine u.U. später notwendige praktische Ausführung eines Prozesses zur Herstellung von flüssigen Kraftstoffen aus Kohle sein.

G l i e d e r u n g

	Seite
1. Problemstellung, Anlaß der Studie	5
2. Grundlagen der Herstellung von Kraftstoffen aus Kohle - großtechnische Anwendungen vor 1945	11
2.1 Hydrierung	12
2.2 Synthese	58
3. Eignung der in der Bundesrepublik geförderten Kohle als Rohstoff zur Herstellung flüssiger Kraftstoffe	98
4. Verfahrenstechnische Merkmale der verschiedenen Möglichkeiten zur Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle. Derzeitiger Stand unter Mitberücksichtigung der ausländischen Erfahrungen	129
4.1 Gaserzeugung	130
4.2 Hydrierung	162
4.3 Synthese	206
5. Aufbereitung der Produkte aus Hydrierung bzw. Synthese zu Qualitätskraftstoffen	237
6. Mögliche Chancen für den Absatz der Haupt- und Nebenprodukte	285
7. Wirtschaftliche Aspekte der einzelnen Verfahren und Größenordnungen evtl. künftiger Anlagen	321
8. Entwicklungsprobleme und spezielle Aufgaben für Forschungsarbeiten	347
9. Schlußdiskussion	353
10. Zusammenstellung der Literatur des In- und Auslandes	361

1. **PROBLEMSTELLUNG, ANLASS DER STUDIE**
=====

Die Frage der "Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle" wurde vor allem in Deutschland seit den Tagen des ersten Weltkrieges immer wieder eingehend bearbeitet. Im Jahre 1923 schrieb der Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Kohlenforschung in Mülheim (Ruhr), Geh.Reg.Rat Prof. Dr. Franz Fischer, zu diesem Thema bereits ein Buch (Verlag Bornträger, Berlin 1924). In den folgenden Jahrzehnten wurden zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren entwickelt und großtechnisch verwertet: Die katalytische Hochdruckhydrierung der Kohle mit nachfolgender Raffination der Primärprodukte zu marktgerechten Kraftstoffen und die katalytische Normaldruck- bzw. Mitteldrucksynthese von Kohlenwasserstoffen aus durch Vergasung von Kohle erzeugtem Kohlenoxid und Wasserstoff, ebenfalls mit nachfolgender Raffination zu Benzin, Dieselöl usw.

Diese Verfahren waren für D e u t s c h l a n d , das über große Kohlenvorräte, jedoch über völlig unzureichende Erdölvorkommen verfügt, während einer Reihe von Jahren von besonderer Wichtigkeit. Die Situation änderte sich nach 1945 für die B u n d e s r e p u b l i k . Heute ist der Mineralölverbrauch (in Wärmeeinheiten) größer als die Kohleförderung. Der Preis von Mineralöl und Kohle ist je Tonne in etwa derselbe (80 - 100 DM/Tonne). Für die Umwandlung von Kohle in Kraftstoffe benötigt man aber rd. 4 t Kohle je 1 t flüssiger Kraftstoffe. In Deutschland wurden Hydrier- und Syntheseanlagen stillgelegt.

In anderen Ländern ist die Situation nicht dieselbe. In den V e r e i n i g t e n S t a a t e n begann man nach dem zweiten Weltkrieg mit Arbeiten zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe aus Kohlenoxid und Wasserstoff, die aus Erdgas hergestellt wurden, und in S ü d a f r i k a wurde eine Großanlage zur Synthese von Benzin, Dieselöl und Paraffin errichtet und zu hoher Vollkommenheit entwickelt, in welcher das notwendige Kohlenoxid/Wasserstoff-Gemisch aus besonders billiger Kohle (6 DM/t) hergestellt wird.

Während der letzten Jahre interessierte man sich in den USA wieder für die Hochdruckhydrierung der Kohle. Entsprechende Forschungsarbeiten wurden auf Veranlassung des verstorbenen Präsidenten Kennedy vom "Office of Coal Research" in Washington finanziert und von einer Reihe von Gesellschaften durchgeführt. Die im Falle einer Verwirklichung der Projekte vorgesehenen Kohlen sollten etwa 4 \$ pro Tonne trockene Kohle kosten.

Es ist verständlich, daß die u.a. durch die Presse bekanntgewordene Aktivität von Fachgremien der Vereinigten Staaten und Südafrika auch in der Bundesrepublik viele Fachleute dazu führte, Fragen der Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle von neuem zu überdenken. Man wandte sich an die zuständigen Stellen in Bonn mit der Frage, ob die besondere Lage der Bundesrepublik auf dem Energiesektor u.U. neue Überlegungen auf dem Gebiete der Umwandlung der Kohle in Öle notwendig macht. Es sollte verhindert werden, daß Deutschland, das auf den Gebieten der Hydrierung und der Synthese führend war, nunmehr auf dem Gebiete der Weiterentwicklung dieser Verfahren ins Hintertreffen geraten könnte.

Die vorliegende Studie wurde aufgrund eines Beschlusses des Bundestags vom 2. Juli 1969 durchgeführt. Der Beschluß hatte u.a. den folgenden Wortlaut:

"Der Bundesminister für wissenschaftliche Forschung wird ersucht, im Einvernehmen mit dem Bundesminister für Wirtschaft eine Studie in Auftrag zu geben, die die Möglichkeit einer Wiederaufnahme der Herstellung von Kraftstoffen aus Kohle in der Bundesrepublik Deutschland untersuchen soll. Die Studie soll die technologischen und wirtschaftlichen Aspekte, aber auch die wirtschafts- und energiepolitischen Gesichtspunkte berücksichtigen. Sie soll von unabhängigen Sachverständigen verfaßt werden. Fachleute der Mineralölwirtschaft und des Kohlenbergbaus sollen gehört werden."

Am 27. Febr. 1970 teilte der Bundesminister für Bildung und Wissenschaft u.a. folgendes mit:

"In Ausführung des Bundestagsbeschlusses vom 2. Juli 1969 zu dem Antrag des Ausschusses für Wirtschafts- und Mittelstandsfragen (15. Ausschuß) auf Drucksache V/4496 soll eine Studie erstellt werden, die die Möglichkeiten der Kohleverflüssigung in der Bundesrepublik Deutschland unter technologischen und wirtschaftlichen Aspekten prüft.

Die Studie wird von Herrn Professor Dr. phil. H. Pichler, Karlsruhe, angefertigt.

Gemäß dem Auftrag des Bundestages sollen Fachleute beratend zugezogen werden. Hierfür sind zwei Kolloquien in Aussicht genommen. Im ersten Kolloquium, das zu Beginn der Studie vorgesehen ist, wird Professor Pichler die beabsichtigten Arbeiten erläutern. Der Entwurf der Studie soll in einem zweiten Kolloquium beraten werden. Die Anregungen und Stellungnahmen der Experten sollen sowohl in dem Entwurf als auch in der endgültigen Fassung der Studie wertend berücksichtigt werden.

Folgende Experten wurden als Berater in Aussicht genommen:

Dr. V. Faltings	VEBA-Chemie AG
Dr. W. Grimme	ehem. Rheinpreußen AG, jetzt i.R.
Dr. W. Herbert/ Prof. Dr. W. Brötz	Lurgi GmbH
Dr. F. Hilberath	Union Kraftstoff AG
Dr. H. von Holt	Ruhrkohle AG, Gruppe Niederrh.
Dr. W. Jäckh	ehem. BASF, jetzt Heinrich Koppers GmbH
Prof. Dr. Dr. h. c. W. Reerink	Steinkohlenbergbauverein
Dir. F. Scheibitz	ESSO
Dr. K. W. Schneider	Erdölchemie GmbH
Prof. Dr. G. Spengler	TH München
Dr. K. Wissel	ehem. Union Kraftstoff AG, jetzt i.R. "

Anlässlich des am 16. März 1970 im Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft in Bonn stattgefundenen 1. Kolloquiums gab Regierungsdirektor Dr. Menden einen Überblick über die Beratungen und Verhandlungen im Landtag von NRW und im Bundestag, die schließlich zum Beschluß des Bundestages vom 2. Juli 1969 und weiterhin zur Vergabe des Auftrages zur Durchführung einer Studie über das o.g. Thema durch den Bundesminister für Bildung und Wissenschaft führten. Leitgedanken waren:

- Fragen der Sicherheits- und der Energiepolitik, sowie der Förderung des Kohleabsatzes in der Bundesrepublik,
- das Interesse an einer Verwertung der Kohle als Rohstoff für die Durchführung volkswirtschaftlich nutzbringender Verfahren,
- die Absicht, durch diese erste Studie unnötige Ausgaben für große Versuchsanlagen zu vermeiden und die Studie als Diskussionsgrundlage für weiterführende Maßnahmen zu verwerten.

Im weiteren Verlauf des Kolloquiums wurden die vorgesehene Gliederung der Studie und eine Reihe technischer und wirtschaftlicher Einzelheiten zu den einzelnen Teilgebieten besprochen. Mit Datum vom 21. Oktober 1970 wurde der Entwurf der Studie dem Bundesministerium zur Kenntnis und zur Weiterleitung an die Kolloquiumsteilnehmer übersandt.


Die Kolloquiumsteilnehmer nahmen zunächst schriftlich und schließlich anlässlich des 2. Kolloquiums, das am 5. Februar 1970 gleichfalls im Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft abgehalten wurde, im Rahmen einer Diskussion zum Entwurf der Studie Stellung. Das Ergebnis dieser Diskussion wurde bei der Ausarbeitung der endgültigen Fassung der Studie berücksichtigt. Diese wurde am 15. März 1971 dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft zugeleitet.

2. GRUNDLAGEN DER HERSTELLUNG VON KRAFTSTOFFEN
AUS KOHLE -
GROSSTECHNISCHE ANWENDUNGEN VOR 1945
=====

2.1 HYDRIERUNG

2.2 SYNTHESE

page 10
blank as
are all
right before
chapter heads



The Bayer Direct logo features the word "Bayer" in a vertical orientation on the left, with a cross symbol. To its right, the word "Direct" is written in a large, bold, sans-serif font. Below "Direct", there is smaller text: "The direct line, fast-track, no-charge service" and "1-800-308-7887".

2.1 Hydrierung

- 2.1.1 Die Entwicklung der Kohlehydrierung
- 2.1.2 Großtechnische Kohlehydrierung vor 1945
- 2.1.3 Grundlagen der Kohlehydrierung
 - 2.1.3.1 Zusammensetzung von Rohstoffen und Fertigprodukten
 - 2.1.3.2 Umsetzungen bei der Kohlehydrierung
 - 2.1.3.2.1 Reaktionen in der Sumpffphase
 - 2.1.3.2.2 Reaktionen in der Gasphase
- 2.1.4 Technische Durchführung der Kohlehydrierung
 - 2.1.4.1 Einsatzstoffe
 - 2.1.4.2 Entaschung von Kohle durch Extraktion
 - 2.1.4.3 Verfahrensschema der Kohlehydrierung
 - 2.1.4.4 Verfahren der Sumpffphase-Hydrierung
 - 2.1.4.4.1 Sumpffphase-Hydrierung von Braunkohle
 - 2.1.4.4.2 Sumpffphase-Hydrierung von Steinkohle
 - 2.1.4.4.3 Sumpffphase-Hydrierung von Teer
 - 2.1.4.5 Verfahren der Gasphase-Hydrierung
 - 2.1.4.5.1 Umsetzung unter hydrierenden Bedingungen
 - 2.1.4.5.2 Umsetzung unter dehydrierenden Bedingungen
 - 2.1.4.5.3 Umsetzung unter raffinierenden Bedingungen
- 2.1.5 Produkte der Kohlehydrierung
 - 2.1.5.1 Produkte der Sumpffphase-Hydrierung
 - 2.1.5.2 Produkte der Gasphase-Hydrierung
- 2.1.6 Wirtschaftlichkeit der Kohlehydrierung vor 1945
- 2.1.7 Literatur

2.1 Hydrierung

Lange Zeit konnten flüssige Kraftstoffe aus Kohle technisch nur über eine thermische Behandlung der Kohle gewonnen werden.

Bei der **V e r k o k u n g** wird die hochmolekulare Kohlesubstanz zum Teil in kleinere wasserstoffreichere Moleküle, zum Teil in festen kohlenstoffreichen und wasserstoffarmen Rückstand, Koks, gespalten. Der zur Bildung der erstgenannten Produkte erforderliche Wasserstoff wird der Kohle selbst entnommen, ist also der Menge nach begrenzt. Ein großer Teil wird für die Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe verbraucht. Nur etwa 5% der eingesetzten Steinkohle werden als flüssige Produkte erhalten, und davon gehören nur 1/5-1/4 zum Bereich der Kraftstoffe. Die leichtsiedenden Anteile (Rohbenzol) können relativ einfach raffiniert werden und stellen wertvolle Komponenten für Ottokraftstoffe sowie Ausgangsstoffe für die Chemie dar.

Bei der **S c h w e l u n g** (Tieftemperaturverkokung) fallen erheblich mehr flüssige Produkte an. Ihre Raffination ist jedoch schwieriger, und das Schwelbenzin ist für die motorische Verbrennung erst nach hydrierender Behandlung geeignet. Das Mittelöl läßt sich als Dieselkraftstoff verwenden.

Eine weitgehende **U m w a n d l u n g** von Kohle in niedrigmolekulare flüssige Produkte des Kraftstoffbereichs wird durch hydrierende Spaltung der Kohlesubstanz unter erhöhtem Wasserstoffdruck ermöglicht. Im Gegensatz zum rein thermischen Abbau ist hier die verfügbare Menge Wasserstoff nicht begrenzt.

2.1.1 Die Entwicklung der Kohlehydrierung

Die ersten Versuche zur Kohlehydrierung gehen auf Berthelot¹⁾ zurück, dem es gelang, Kohle mit Jodwasserstoff bei 270°C

unter Bildung erdölartiger Kohlenwasserstoffe hydrierend zu spalten. Wenn auch diese Versuche keine technische Bedeutung hatten, so zeigten sie doch die prinzipielle Möglichkeit, Kohle unter Zuführung von Wasserstoff ohne gleichzeitige Bildung koksartiger Rückstände in Öle umzuwandeln.

In den Jahren nach 1910 fand Bergius, daß höhersiedende Erdölfraktionen in Gegenwart von molekularem Wasserstoff unter den Bedingungen des Krackens nicht in Koks und wasserstoffreiche Gase disproportionieren, sondern Wasserstoff aufnehmen und niedrigermolekulare Produkte liefern. Bei weiteren Versuchen konnte er Kohlen bei 400-450°C unter 150 at Wasserstoffdruck in erdölartige Produkte überführen²⁾. Zur Bindung des Schwefels setzte Bergius Eisenoxid zu. Um die Kohle mit geeigneten Pressen in den Reaktionsraum einbringen zu können, wurde sie mit Öl angepastet. Dies erwies sich als vorteilhaft zur besseren Verteilung der exothermen Reaktionswärme. Die Versuche wurden auch in größerem Maßstab durchgeführt. Die Leistung der Hochdruckanlagen und die Qualität der Produkte befriedigten aber nicht³⁾.

Bedeutende Fortschritte wurden erzielt, als die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, die Arbeiten zur Kohlehydrierung weiterführte. Die Erfahrungen, die bei der Verwirklichung zweier katalytischer Hochdruckverfahren, der Synthese des Ammoniaks (C. Bosch, 1913) und des Methanols (M. Pier, 1923), in chemischer und technischer Hinsicht gewonnen worden waren, sowie die Verfügbarkeit von großen Mengen Wasserstoff und von Hochdruckapparaturen bildeten eine günstige Basis für die Weiterentwicklung der Hochdruckhydrierung von Kohle. Entscheidend war, daß die Kohlehydrierung in einen katalytischen Prozeß umgewandelt wurde. Pier und Mitarbeiter⁴⁾ entwickelten (1924) schwefelfeste Hydrierkatalysatoren. Um Schädigungen des Katalysators durch Kohleasche und entstehende hochmolekulare Produkte zu vermeiden, wurde der Prozeß in zwei Stufen geteilt: