

Steenkoolliquefactie met behulp van ijzersulfide katalysatoren

Citation for published version (APA):

Groot, C. K., Beer, de, V. H. J., & Prins, R. (1987). Steenkoolliquefactie met behulp van ijzersulfide katalysatoren. *I2-Procestechnologie*, 3(6), 11-14.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1987

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

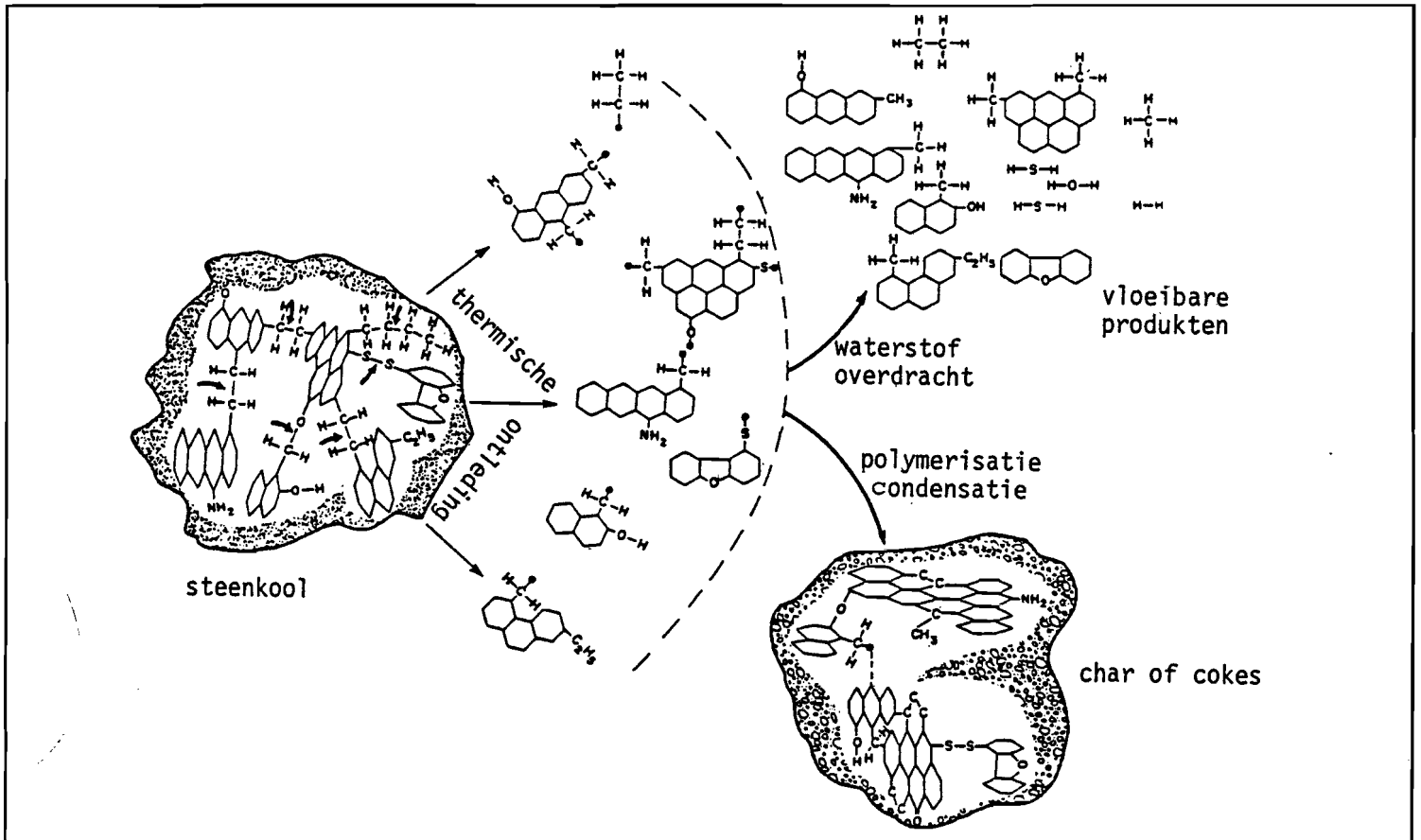
If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Steenkoolliquefactie met behulp van ijzersulfide katalysatoren

Als alternatief op termijn voor olie en gas ligt hernieuwd grootschalige inzet van steenkool als fossiele brandstof voor de hand, zij het voornamelijk na omzetting in een gasvormige en/of vloeibare vorm. Eén van de wegen hiertoe is de gekatalyseerde directe liquefactieroute. Aan de Technische Universiteit Eindhoven is een aanzet gegeven tot de ontwikkeling van goedkope, op ijzersulfide gebaseerde, katalysatoren die voor de gewenste omzettingen voldoende actief zijn.



Figuur 2. Reacties bij steenkoolliquefactie. Bij de thermische ontleding van steenkool komen radicalen vrij. Door waterstof overdracht worden stabiele, relatief kleine moleculen gevormd. Zonder waterstof treedt polymerisatie en condensatie op.

Al sinds het begin van deze eeuw wordt geprobeerd de omzetting van vaste steenkool naar vloeibare brandstof te realiseren. De kosten van de ontwikkelde processen zijn tot nu toe echter te hoog om steenkoolvloeistoffen onder normale marktcondities te laten concurreren met (bijvoorbeeld) zware stookolie. Dit geldt zowel voor de directe liquefactie als voor de indirecte processen, waar de vloeibare brandstof via een omweg (steenkool — gas — vloeistof) wordt gemaakt. Het enige operationele proces ter wereld is het indirecte proces dat door SASOL (Zuid-Afrika) wordt toegepast. Eén van de problemen bij de liquefactie is dat de waterstof/koolstof-verhouding in steenkool veel lager is dan in aardolie en de daarvan afgeleide producten. Voor bitumineuze steenkool is deze bij-

C.K. Groot, V.H.J. de Beer en R. Prins



Dr. ir. C.K. Groot is werkzaam bij DOW Chemical te Terneuzen binnen de afdeling Hydrocarbons R&D; specialisatie catalyse. In 1984 promoveerde hij aan de TU Eindhoven op het in dit artikel beschreven onderwerp.

Dr. ir. V.H.J. de Beer is wetenschappelijk hoofdmedewerker binnen de vakgroep Anorganische Chemie en Catalyse aan de Technische Universiteit Eindhoven, postbus 513, 5600 MB Eindhoven; zijn voornaamste onderzoeksgebied betreft sulfidische katalysatoren.

Prof. dr. R. Prins is gewoon hoogleraar binnen de vakgroep Anorganische Chemie en Catalyse aan de Technische Universiteit Eindhoven.

voorbeeld kleiner dan één, voor benzine bijna gelijk aan twee, terwijl in natuurlijk aardgas ruim driemaal zoveel waterstof als koolstof aanwezig is (zie figuur 1). Wil men uitgaande van steenkool soortgelijke producten maken, dan dient op de een of andere manier waterstof toegevoerd te worden. De achtergrond van de lage H/C-verhouding in steenkool is de aanwezigheid van polyaromaatstructuren, zoals bijvoorbeeld weergegeven in figuur 2.

Een tweede complicatie vormen de relatief grote hoeveelheden "gebonden" hetero-atomen. Steenkool bevat — anders dan aardolie — een aanzienlijke hoeveelheid zuurstof. Dit varieert in verschillende bitumineuze steenkolen van 5 tot 15 gew.%, in subbitumineuze steenkolen kan tot 20 gew.% en in

bruinkool zelfs 25 gew. % zuurstof aanwezig zijn. Ook de concentraties stikstof en zwavel zijn hoger dan in de meeste ruwe aardolies het geval is. Deze atomen dienen niet alleen verwijderd te worden met het oog op de milieuhygiëne (de uitstoot van zwavel- en stikstofoxiden in de lucht), maar ook vanwege de veredelingsprocessen die men op de primair verkregen vloeibare koolwaterstoffen moet toepassen (corrosie en vergiftiging van catalysatoren).

Steenkool kan min of meer compleet in oplosbare (bijvoorbeeld in benzeen) producten worden omgezet, wanneer men gebruik maakt van waterstofgas bij hoge temperatuur en druk, veelal in aanwezigheid van een catalysator en van waterstofdonerende oplosmiddelen. De producten (SCR, Solvent Refined Coal) variëren van materialen die pas bij ongeveer 200 graden Celsius smelten tot destilleerbare producten waarvan het kookpunt vergelijkbaar is met dat van benzine. In eerste instantie is de Solvent Refined Coal bruikbaar als zware brandstof met een laag zwavel- en asgehalte, echter verdere raffinage behoort ook tot de mogelijkheden. Behalve SRC levert steenkoolliquefactie gasvormige producten op, alsmede een residu bestaande uit as en een aantal niet-reactieve hoog-moleculaire organische verbindingen.

In alle gevallen van steenkoolliquefactie zal in een of meerdere stadia van het proces een catalysator gebruikt moeten worden om de (gewenste) reacties te versnellen. Aan de catalysatoren moeten diverse eisen gesteld worden, zie figuur 2. Allereerst is er de hydrogeneringsactiviteit, dat wil zeggen het vermogen van de catalysator de overdracht van waterstof naar de steenkool te versnellen. Dit is nuttig voor het oplossen van de steenkool, de stabilisatie van radicalen die gevormd worden bij de thermische ontleding (rond 350-380 graden Celcius) van de oorspronkelijke steenkool, en de vorming van een geschikt (recirculeerbaar) oplosmiddel uit de steenkool zelf. Het belangrijkste is echter, dat de catalysator het "uitputten" van het waterstofdonerende oplosmiddel verhindert. Nadat het oplosmiddel waterstof aan de steenkool heeft afgestaan, dient het weer in de oorspronkelijke toestand terug te komen door met waterstofgas te reageren. De catalysator zorgt ervoor dat een en ander met voldoende snelheid verloopt. Behalve de reactie(s) met waterstof bevordert de catalysator het kraken van de

oorspronkelijke moleculaire structuur van de steenkool en van de producten die tijdens de liquefactie gevormd worden. De kraakactiviteit van de catalysator is bevordelijk voor het oplossen van de steenkool. Hoe kleiner de brokstukken, des te groter het totaal beschikbare (reactieve) plaatsen waar het oplosmiddel zijn waterstof aan de steenkool kan afgeven. De kraakactiviteit kan daarentegen ook te hoog zijn; er ontstaan dan teveel lichte fracties en minder lichte aromatische moleculen, hetgeen economisch minder aantrekkelijk is. Ten slotte worden hydrogenolysereacties gecatalyseerd, waarbij zwavel, stikstof, zuurstof en organisch gebonden metalen uit de steenkoolfracties kunnen worden verwijderd.

De catalysatoren

In plaats van een aparte catalysator voor elk van de bij de liquefactie optredende reactietypes wordt gezocht naar multifunctionele catalysatoren, die een groep van omzettingen naar voldoening versnellen. Worden ze in de eerste liquefactie-stap ingezet, dan zullen ze tevens bestand moeten zijn tegen de omstandigheden die daar voorkomen. Het toegankelijk oppervlak van de catalysator waaraan reactanten adsorberen, onderling reageren, en vervolgens weer desorberen, is uiteindelijk bepalend voor de activiteit en de levensduur van de catalysator. Raakt het oppervlak bedekt met verontreinigingen, dan daalt de activiteit van de catalysator. Deze deactivering kan in het geval van liquefactie veroorzaakt worden door sommige anorganische bestanddelen van de steenkool. Ook is het mogelijk dat zich grote organische structuren met een lage H/C-verhouding op het oppervlak afzetten, de zogenaamde coke-vorming. Om de catalysatorkosten zo laag mogelijk te houden zijn er dus catalysatoren nodig die een hoge activiteit hebben en gemakkelijk regenererbaar zijn, of catalysatoren die eventueel wat minder actief zijn maar waarvan de kostprijs zo laag is dat ze na eenmalig gebruik kunnen worden vervangen.

Drie typen catalysatoren zijn in de afgelopen decennia naar voren gekomen.

● *Molybdeensulfide, fijn verdeeld aangebracht op een drager van aluminiumoxide*

Toevoegingen van cobalt of nikkel hebben hierop nog een promoterende werking. De aardolieindustrie gebruikt deze catalysatoren reeds lang op grote schaal voor de productie van schone brandstoffen. Catalysatoren op basis

van molybdeensulfide hebben goede catalytische eigenschappen en zijn onder bepaalde condities regenererbaar. Hun kostprijs is echter tamelijk hoog.

● *Catalysatoren op basis van gesmolten tin- of zinkchloride*

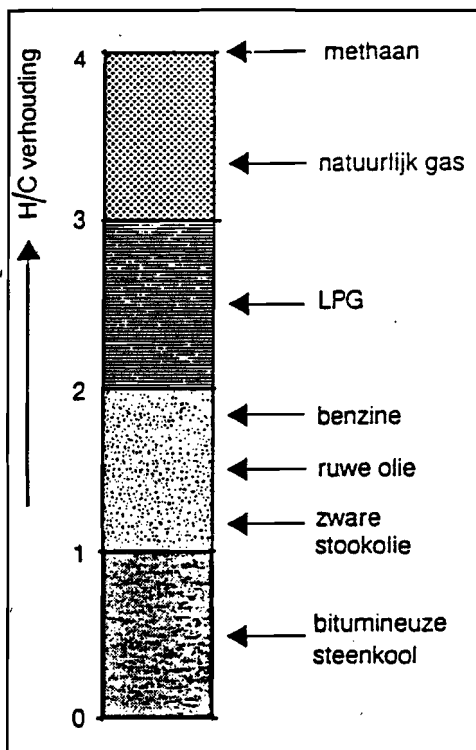
Voor kraakreacties, de stabilisatie van radicalen en de waterstofoverdracht van (donor)oplosmiddel naar de steenkool zijn deze zeer effectief gebleken. Ze worden echter snel gedeactiveerd door de steenkoolmineralen en geven vooral technische problemen door de vorming van het corrosieve chloorwaterstofgas.

● *Katalysatoren op basis van mineralen, die als zodanig reeds in de steenkool voorkomen*

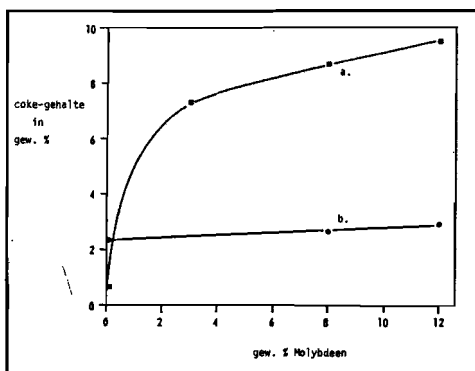
In dit verband wordt pyriet (ijzersulfide) als het meest actieve bestanddeel beschouwd. Dit type stoffen is goedkoop, maar hun hydrogeneringsactiviteit lijkt slechts matig te zijn. Tot nu toe zijn deze catalysatormaterialen echter in slecht gedispergeerde toestand onderzocht. Verbetering van de dispersie door toepassing van een geschikt dragermateriaal met een groot oppervlak zou voor een zelfde hoeveelheid catalysator een groter actief oppervlak opleveren, zodat er een catalysator met een hogere activiteit kan ontstaan. In principe zou dit met name ijzersulfide aantrekkelijk kunnen maken voor gebruik in bijvoorbeeld de eerste stap (het kraakproces, de radicaalstabilisatie, hydrogenolysereacties, gepaard gaande met een snelle catalysatordeactivering) van een meer-staps proces voor totale steenkoolconversie.

Het hier beschreven onderzoek is verricht aan de Technische Universiteit Eindhoven onder contract met het Projectbeheerbureau Energieonderzoek (PEO), in het kader van het Nationaal Onderzoekprogramma Kolen dat gefinancierd wordt door het Ministerie van Economische Zaken. Hierbij staat de ontwikkeling van koolgedragen ijzersulfidecatalysatoren centraal.

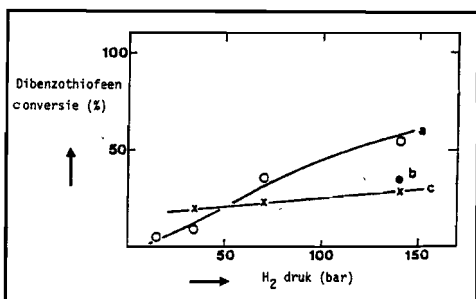
Vergeleken met aluminiumoxide is kool een goedkoop dragermateriaal. Zoals reeds eerder is gevonden [1] kan door de toepassing van relatief inerte dragermaterialen zoals kool de effectiviteit van de catalytisch actieve sulfide fase aanzienlijk worden verhoogd. Naast een lagere kostprijs en een verhoogde activiteit mag verwacht worden dat toepassing van een kooldrager tevens zal resulteren in verlagings van de ongewenste "coke-vorming" in vergelijking met de meer reactieve alumina drager. Aangehouden is namelijk [2] dat de coke-afzet-



Figuur 1. De waterstof/koolstof verhouding voor bitumineuze steenkool en andere brandstoffen.



Figuur 3. Coke-vorming op kool- en alumina-gedragen molybdeenoxide catalysatoren als functie van het Mo-gehalte [2].
a. MoO₃/gamma-Al₂O₃
b. MoO₃/composiet-kool



Figuur 4. Dibenzothiofeen ontzwaveling als functie van de H₂ druk (30 min., 410 °C).
a) Co(3.1)-Mo(8.0)/Al₂O₃
b) Co(2.6)-Mo(7.9)/composiet-kool
c) Co(2.1)-Mo(6.7)/actieve kool

ting op alumina in aanwezigheid van molybdeen sterk toeneemt met toenemend Mo-gehalte terwijl deze op kool constant blijft (zie figuur 3). Het lijkt derhalve zeer wel mogelijk de activiteit van koolgedragen catalysatoren te verhogen (met toenemend gehalte aan actief materiaal) zonder dat dit een even-

Tabel 1. De activiteit voor de ontzwaveling van thiofeen (gemeten na 2 uur bij 400 °C en 1 bar) voor metaalsulfiden op verschillende dragermaterialen.

drager	oppervlak (m ² /g)	metaalgehalte (gew. %)	snelheidsconstante thiofeenontzwaveling k.10 ² (m ³ /kg.s)
geactiveerde kool (NORIT RX3 extra)	1190	Fe:2.3	3.4
		Fe:4.9	3.6
		Fe:7.9	4.2
		Mo:10.0	2.8
		Fe:2.8;Mo:8.0	5.5
Co:3.1;Mo:8.0	12.0		
Al ₂ O ₃	170	Fe:6.4	0.06
		Fe:2.8;Mo:8.0	0.5
		Co:3.1;Mo:8.0	4.0
SiO ₂	350	Fe:5.0	0.03

Tabel 2. Dibenzothiofeen ontzwaveling, dibenzofuran ontzuurstoffing, quinoline ontstikstopping en bifenyl hydrogenering (4 uur, 380 °C, 50 bar H₂ (70 bar bij bifenyl hydrogenering)).

Katalysator	% conversie			
	Dibenzothiofeen	Dibenzofuran	Chuinoline	Bifenyl
Mo(10.0)/C	65	13	40	13
Mo(10.0)/Al ₂ O ₃	52	8	37	0
Fe(5.0)/C	23	4	5	5
Fe(6.4)/Al ₂ O ₃	15	1	1	0
Co(3.1)-Mo(8.0)/C	89	73	68	87
Co(3.1)-Mo(8.0)/Al ₂ O ₃	96	14	51	25
Fe(2.8)-Mo(8.0)/C	89	22	23	30
Fe(2.8)-Mo(8.0)/Al ₂ O ₃	30	8	12	7

Tabel 3. Activiteit voor de hydrogenering van steenkoolextract, gemeten na 2 uur bij 400 °C en 300 bar.

	percentage onoplosbaar in benzeen (BI)	percentage asfalteneen (A)	olie in %	gas in %	conversie van zware fracties (BI + A)
oorspronkelijke samenstelling steenkoolextract	34	14	52		
blanco	23	16	53	8	19
RX3 extra	37	3	52	8	19
Fe(5.0)/RX3 extra	12	2	73	13	71
Co(3.1)-Mo(8.0)/RX3 extra	17	2	68	12	60
Co(3.1)-Mo(8.0)/Al ₂ O ₃ (Ketjen)	8	1	82	10	83
Co(1.3)-Mo(11.2)/Al ₂ O ₃ (G-1, Polen)	10	1	78	11	78

redige verhoging van de hoeveelheid coke-vorming tot gevolg heeft. Een na-deel van kool is de lage dichtheid ten opzichte van andere dragers, waardoor minder activiteit wordt verkregen op volume-basis (meestal een maatstaf bij industriële toepassingen). Bovendien lijkt een regeneratie (via conventionele verbranding) vooralsnog niet mogelijk. Wel zou middels verbranding van de kooldrager het actieve metaal relatief gemakkelijk teruggewonnen kunnen worden.

Binnen dit kader is met name aandacht besteed aan de activiteit en structuur van enkelvoudige ijzersulfide catalysatoren. Daarnaast is onderzocht of ijzersulfide kan fungeren als een goedkope promotorfase voor molybdeensulfide catalysatoren.

Resultaten

Keuze van dragermateriaal

De bereiding van ijzersulfide catalysatoren betreft in eerste instantie het impregneren van een dragermateriaal met een waterige ijzerzout oplossing via porie-volume-impregnatie. Na deze impregnatie wordt het verkregen materiaal gedroogd en vervolgens voorbehandeld in een mengsel van waterstof en H₂S, waarbij de uiteindelijke actieve ijzersulfide fase wordt verkregen.

Zoals duidelijk wordt geïllustreerd in tabel 1 is kool een uitstekend dragermateriaal voor ijzersulfide catalysatoren in vergelijking tot alumina of silika. Bij atmosferische druk is Fe op kool (Fe/C) actiever voor de ontzwaveling van thiofeen (een typische modelcomponent voor ontzwaveling van een koolwaterstoffractie) dan Mo/C en ongeveer even actief als een commerciële Co-Mo/Al₂O₃ catalysator. Op kool kunnen reeds uiterst kleine hoeveelheden ijzer snel en volledig worden omgezet in een ijzersulfide met hoge intrinsieke activiteit dankzij de geringe interactie die optreedt tussen de drager en de actieve fase. Bij gebruik van alumina of silika als drager is er evenwel sprake van een aanzienlijke "drempel" van ijzergehalte, waar beneden geen catalytische activiteit wordt gemeten. Metingen verricht aan de Universiteit van Amsterdam (vakgroep Chemische Technologie) hebben uitgewezen dat het alumina-oppervlak grotendeels is bedekt met elementaire zwavel dat wordt gevormd tijdens de inzwavelingsprocedure. Bovendien is gebleken dat ijzersulfide niet in staat is onder de heersende condities deze zwavel weer in voldoende mate af te voeren via reductie tot gasvormig H₂S, iets waartoe bijvoorbeeld Co/Al₂O₃ wel in staat is. Dit leidt tot de zeer slechte activiteit van Fe/Al₂O₃ catalysatoren.

In vergelijking tot andere koolsoorten (roet, grafiet en composiet-kool) zijn actieve koolsoorten met name geschikt gebleken voor het creëren van een goed gedispergeerde ijzersulfide fase: zijn

oppervlak bevat een redelijk groot aantal zuurstofhoudende groepen die potentiële aanhechtingspunten vormen voor metaalionen. Van de diverse typen actieve kool is het type "NORIT RX3 extra" het meest geschikt gebleken en als standaard dragermateriaal voor ijzersulfide catalysatoren gekozen.

Bereidingsaspecten

Activiteitsmetingen verricht aan ijzersulfide catalysatoren, bereid via verschillende uitgangszouten, hebben uitgewezen dat catalysatoren bereid met ijzernitraat actiever zijn dan die, welke bereid zijn met chloride- of sulfaathoudende ijzerzouten. Er zijn aanwijzingen dat de activiteit hoger is naarmate het gebruikte ijzerzout bij kamertemperatuur beter ontleedt in ijzer(III)oxide en naarmate de interactie van het zout met de actieve kooldrager sterker is. Een combinatie van spectroscopische technieken (XPS en Mössbauer) heeft aangetoond dat de oxidische ijzerfase van een potentiële actieve catalysator voornamelijk bestaat uit ijzer(III)oxide deeltjes met een diameter kleiner dan 4 nm, die zich echter grotendeels bevinden in de buurt van het buitenoppervlak van de dragerdeeltjes.

De omzetting van een vers geïmpregneerde en gedroogde Fe/C catalysator in de sulfidische vorm is snel en vindt grotendeels plaats bij relatief lage temperatuur (25-75°C) in een mengsel van H₂S en waterstof. Zoals gezegd worden hierbij echter aanzienlijke hoeveelheden elementaire zwavel gevormd, hetgeen waarschijnlijk leidt tot een gedeeltelijke afdekking van het actieve ijzersulfide. Zwavel wordt gevormd door oxidatie van H₂S met behulp van onder andere zuurstof afkomstig van de nitraten die geadsorbeerd zijn aan het catalysatoroppervlak (het aanwezige ijzer(III)oxide catalyseert bovendien deze zwavelvorming). Bij hogere ijzerbeladingen neemt de zwavelvorming sterk toe en resulteert in een beduidende daling van de catalytische activiteit. Het is interessant te vermelden dat bij gebruik van ijzerchloride als uitgangszout in plaats van ijzernitraat, de hoeveelheid geproduceerde zwavel aanzienlijk geringer is.

Spectroscopische metingen aan sulfidische Fe/C catalysatoren wijzen uit dat de actieve ijzer-fase voornamelijk bestaat uit ferro-sulfide. Hoewel enige sintering heeft plaatsgevonden tijdens de inzwavelingsprocedure, zijn ook de ijzersulfide deeltjes kleiner dan 4 nm. De mate van sintering neemt toe met het ijzergehalte van de catalysator.

Catalytische activiteit

Voor een groot aantal verschillende catalysatoren is de catalytische activiteit bepaald ten aanzien van de diverse gewenste functies onder uiteenlopende condities. Een aantal hiervan zijn weer gegeven in tabel 2 en figuur 4.

Uit deze metingen wordt duidelijk dat zowel de gepromoteerde (Fe-Mo, Co-

Mo) als de niet-gepromoteerde (Fe, Mo) koolgedragen sulfidische catalysatoren bij relatief lage waterstofdruk (tot 50 bar) in het algemeen actiever zijn dan de overeenkomstige systemen op alumina, wat betreft hun activiteit voor hydrogenering en voor verwijdering van zwavel, stikstof en zuurstof uit organische ringverbindingen. De activiteit van catalysatoren op alumina neemt echter sterker toe bij verhoging van de H₂-druk dan die van koolgedragen systemen. Molybdeensulfide blijkt (behalve voor thiofeenontzwaveling) actiever te zijn dan ijzersulfide: gesulfideerde Fe/C catalysatoren bezitten een redelijke activiteit voor ontzwaveling en hydrogenering, maar zijn aanmerkelijk minder actief voor de verwijdering van stikstof of zuurstof. Wel hebben Fe/C catalysatoren een veelbelovende activiteit voor de hydrogenering van steenkoolextract, zoals blijkt uit tabel 3. Dit is vermoedelijk te danken aan het fenomeen dat een flink deel van de ijzersulfide-fase goed gedispergeerd is op het buitenoppervlak van de kooldragerdeeltjes, en daarmee de actieve fase goed toegankelijk maakt voor de reactanten.

Conclusies

Gesteld mag worden dat sulfidische Fe/C catalysatoren een behoorlijke activiteit bezitten voor ontzwavelings- en hydrogeneringsreacties. Bovendien is ijzersulfide een redelijk goede promotor voor hydrogeneringscatalysatoren op basis van molybdeensulfide. Daarnaast zijn ijzersulfide catalysatoren goedkoop (zeker bij gebruik van een actieve kool als drager), eenvoudig te bereiden, en actief bij relatief lage waterstofdruk, mits een grote mate van elementaire zwavelproductie tijdens de inzwavelingsprocedure kan worden vermeden. Dankzij de niet-uniforme verdeling van de ijzerfase over het actieve kooloppervlak (met een verrijking aan het buitenoppervlak van de dragerdeeltjes) is de actieve ijzersulfide fase beter bereikbaar voor (relatief grote) reactanten dan we zouden mogen verwachten op basis van het microporeuze karakter van de gebruikte kooldrager.

Literatuur

1. Duchet, J.C., van Oers, E.M., de Beer, V.H.J., Prins, R., J. Catal. 80, pp. 386-402 (1983).
2. De Beer, V.H.J., Derbyshire, F.J., Groot, C.K., Prins, R., Scaroni, A.W., Solar, J.M., Fuel, 63, pp. 1095-1100 (1984).