



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

O 152 506
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 84101847.6

㉑ Int. Cl.4: **C 10 G 1/00**

㉒ Anmeldetag: 22.02.84

㉓ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.08.85
Patentblatt 85/35

㉔ Anmelder: DECHEMA Deutsche Gesellschaft für
chemisches Apparatewesen e.V.,
Theodor-Heuss-Allee 25, D-6000 Frankfurt am
Main 97 (DE)

㉕ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU**
NL SE

㉖ Erfinder: Kreysa, Gerhard, Dr., c/o Dechema-Institut,
D-6000 Frankfurt/M. 97 (DE)
Erfinder: Kochanek, Wolfgang, Dipl.-Chem., c/o
Dechema-Institut, D-6000 Frankfurt/M. 97 (DE)

㉗ Verfahren zur oxidativen Umwandlung von Kohle.

㉗ Die Erfindung betrifft ein Verfahren, bei dem die Makromolekulare Kohlestruktur durch oxidativen Angriff mittels Peroxosäuren oder Peroxoanionen unter Bildung niedermolekularer Produkte aufgelöst wird.

Das Oxidationsmittel ist in einem wässrigen Elektrolyten gelöst und die Reaktion erfolgt unterhalb der Siedetemperatur. Die verwendeten Peroxoverbindungen werden dabei vorzugsweise elektrochemisch regeneriert. Dies kann entweder in dem die Kohle enthaltenden Reaktor oder in einem externen Reaktor erfolgen.

Neben der Gewinnung niedermolekularer Verbindungen aus Kohle kann dieses Verfahren auch dazu benutzt werden unter Tage liegende Kohle aufzulösen und damit in eine leicht förderbare Form zu überführen.

EP 0 152 506 A1

1

5

10 DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V.,
D - 6000 Frankfurt am Main 90

P A T E N T A N M E L D U N G

15 Verfahren zur oxidativen Umwandlung von Kohle

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von Kohle in einem
wässrigen Elektrolyten, wobei diese durch Oxidation mittels Peroxoanio-
nen erfolgt, welche dem Elektrolyten entweder zugesetzt werden oder in
20 diesem elektrochemisch erzeugt werden.

Die zunehmende Verknappung und die Unsicherheiten in der Verfügbarkeit
von Mineralöl haben die Suche nach alternativen Energieträgern und che-
mischem Rohstoffquellen intensiviert. Neben der Reaktivierung der klas-
25 sischen Kohleveredlungsverfahren gewinnen dabei auch neue Methoden zur
chemischen Nutzung der Kohle an Bedeutung. Ferner sind im Hinblick auf
die großen Teufen, in denen die deutsche Steinkohle anzutreffen ist,
für den Bergbau Verfahren von Interesse, mit denen die Kohle unter
Tage in eine leicht förderbare Form (z. B. Verflüssigung) umgewandelt
30 werden kann. Neben den klassischen Verfahren der thermischen Kohleum-
wandlung wie Kohlevergasung, -verflüssigung und -verkokung hat es nicht
an Versuchen gefehlt, neue Verfahren zu entwickeln, die insbesondere
bei niedrigeren Temperaturen und Normaldruck arbeiten sollten.

- 1 Aus Veröffentlichungen und Patenten sind Bestrebungen bekannt, Kohle unter den genannten milden Bedingungen mit Hilfe elektrochemischer Verfahren umzuwandeln. (R. W. Coughlin, G. Kreysa: Chem.-Ing.-Tech. 55, 8, 1983; C. S. Lynch, A. R. Colett: Fuel 11 (1932) S. 408; R. E. Markby 5 H. W. Sternberg, I. Wender: Nature 199 (1963); H. W. Sternberg, C. L. Delle Donne, R. E. Markby, I. Wender: Fuel 45, (1966) S. 469; R. W. Coughlin, M. Farooque: Nature 279, (1979) S. 301; M. Farooque, R. W. Coughlin: Fuel 59, (1979) S. 705; R. W. Coughlin, M. Farooque: Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. 19, (1980) S. 211; R. W. Coughlin, M. Farooque: J. Appl. Electrochem. 10, (1980) S. 729; V. A. Vaseen: US 10 Pat. 4,226,683 (1981); G. Kreysa, G. Collin: DPA 3150729.8 (1981); G. Kreysa, W. Kochanek: J. Elec. Soc., im Druck; P. M. Dhooge: J. Electro-chem. Soc. 130, 1539 (1983)).
- 15 In diesen Arbeiten werden Kohlesuspensionen entweder in einem nicht-wässrigen Lösungsmittel elektrochemisch reduziert und damit partiell hydriert oder in einem wässrigen Lösungsmittel elektrochemisch oxidiert. Aus den von Bockris und Kreysa veröffentlichten Arbeiten ist ferner bekannt, daß es sich bei der elektrochemischen Oxidation der 20 Kohle nicht um eine direkte Elektrodenreaktion handelt, sondern daß vielmehr die Oxidation mittels im Elektrolyten anwesender Redoxmediatoren (z.B. Fe^{3+} oder Ce^{4+}) erfolgt, von denen die höhere Oxidationsstufe an den Elektroden regeneriert wird. In all diesen Arbeiten ist es bisher nicht gelungen, die Kohle in nennenswertem Umfang aufzulösen und damit in flüssige Produkte zu überführen. Es werden lediglich geringe Mengen gelöster Substanzen, vornehmlich Carbonsäuren vom 25 Typ der Huminsäuren, gebildet, während weit über 90 % der eingesetzten Kohle als Feststoff erhalten bleiben. Die zurückgebliebene Kohle zeigt aber nach dieser elektrochemisch-oxidativen Behandlung eine veränderte 30 Elementarzusammensetzung (vgl. die oben zitierten Arbeiten von Kreysa).

35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein wirksames Verfahren zur Umwandlung und Auflösung von Kohle in wässrigen Elektrolyten zu entwickeln, bei dem die Makromoleküle der Kohle so verändert bzw. verkleinert werden, daß diese zu einem erheblichen Anteil in Lösung geht.

1 Der Erfindung liegt das Prinzip zugrunde, anstelle der bisher in der Literatur beschriebenen Oxidationsmittel (wie z.B. Fe^{3+} , Ce^{4+} , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) Peroxosäuren bzw. Peroxoanionen zu verwenden, deren Einwirkung auf Kohle bisher nicht beschrieben wurde. Die Verwendung von Peroxo-
5 säuren bzw. Peroxoanionen bietet neben der noch zu zeigenden Tatsache, daß sie einen weitgehenden chemischen Angriff der Kohle bewirken, noch den Vorteil, daß diese in einfacher Weise aus den entsprechenden Säuren bzw. Anionen in der Kohlesuspension elektrochemisch *in situ* erzeugt werden können.

10

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Kohle in einer starken Säure mit Peroxosäuren bzw. Peroxoanionen oder Wasserstoffperoxid zur Reaktion gebracht wird. Als bevorzugte Oxidationsmittel dienen Peroxodischwefelsäure und Carosche Säure, welche entweder in dem 15 schwefelsäure oder sulfathaltigen Elektrolyten elektrochemisch durch anodische Oxidation erzeugt werden oder dem Elektrolyten als Peroxodisulfat zugesetzt werden. Unter den stark sauren Reaktionsbedingungen liegt dann auch im letzten Fall Peroxodischwefelsäure bzw. Carosche Säure vor. Nach beendeter Reaktion wird von der eventuell nicht umgesetzten Kohle abfiltriert und man erhält ein tiefbraun gefärbtes Filterat, das die umgesetzte Kohle in gelöster Form enthält. Die Abtrennung der gelösten organischen Produkte kann dann durch verschiedene Aufarbeitungstechniken erfolgen, die im Prinzip bekannt sind und bei den Beispielen näher erläutert werden.

20

Bei der erfindungsgemäßen oxidativen Auflösung von Kohle mittels Peroxosäuren bzw. Peroxoanionen laufen im Prinzip die folgenden Reaktionsschritte ab, wie aus eigenen Untersuchungen und dem in der Literatur beschriebenen Verhalten verschiedener organischer Verbindungen 30 hervor geht, die als Modellverbindungen für in der Kohle vorhandene chemische Gruppierungen anzusehen sind.

35

- 1 1. In der Kohle vorhandene hydrochinoide OH-Gruppen, Methyl- und Methylen-Gruppen werden durch Peroxosäuren und Peroxoanionen teilweise zu Keto-Gruppen oxidiert, wie dies auch von anderen Oxidationsmitteln bekannt ist (vgl. die oben zitierte Literatur).
- 5 2. In der Kohle von vornherein vorhandene oder in der oxidierenden Umgebung gebildete Keto-Gruppen reagieren im Sinne der Baeyer-Villiger-Oxidation zu den entsprechenden Estern (Baeyer, Villiger; Ber. 32, 3625 (1899), C.H. Hassall; Org. React. 9, 73 (1957)).
- 10 3. Die durch Baeyer-Villiger Oxidation gebildeten Ester, werden in dem stark sauren Elektrolyten säurekatalysiert verseift, wobei die entsprechenden Alkohole bzw. Phenole und Carbonsäuren entstehen.
- 15 4. Die durch Verseifung entstehenden Phenole und Alkohole unterliegen in dem stark oxidierenden Medium einer weiteren Oxidation zu Aldehyden bzw. Carbonsäuren und werden damit kontinuierlich aus dem Verseifungsgleichgewicht entfernt.
- 20 Die entscheidende Reaktion, die im Gegensatz zu allen anderen bisher im Zusammenhang mit Kohle untersuchten Oxidationsmitteln die weitgehende Auflösung der Kohle bewirkt, ist offenbar die Baeyer-Villiger Oxidation, zu der nur Peroxosäuren, Peroxoanionen und Wasserstoffperoxid befähigt sind.
- 25 Die folgenden Beispiele belegen die Durchführbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens und demonstrieren einige der möglichen Verfahrensvarianten. In den Beispielen wurde stets eine feingemahlene (Korngröße <500 µm) Steinkohle (Westerholtkohle) verwendet. Als Oxidationsmittel wurden beispielhaft Peroxodischwefelsäure bzw. Natriumperoxodisulfat verwendet.

1 Beispiel 1:

1,5 g Ausgangskohle werden in 250 ml 85%iger Schwefelsäure unter Rühren suspendiert. Nach zweimaliger Zugabe von je 7,5 g Natriumperoxodisulfat wird 12 Stunden bei 35°C gerührt. Anschließend wird die nicht umgesetzte Kohle abfiltriert. Man erhält ein tiefbraun gefärbtes Filtrat und behält 0,3 g der eingesetzten Kohle als Filterkuchen zurück.

10 Das saure Filtrat wird neutralisiert, im Vakuum eingeengt und nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure weiter bis zur Trockne eingedampft. Die in dem Salzrückstand enthaltenen organischen Verbindungen können durch Aceton, Methanol oder Pyridin gelöst werden.

15 Beispiel 2:

1,5 g Ausgangskohle werden in 100 ml 85%iger Schwefelsäure unter Rühren suspendiert. Im Reaktionsgefäß befanden sich eine 1 cm^2 große Platinanode und eine durch ein keramisches Diaphragma abgetrennte Platinkathode. Es wurde über 24 h mit einer anodischen Stromdichte von 1 A/cm^2 bei 30°C elektrolisiert. Nach Abbruch der Reaktion wurde die zurückgebliebene Kohle wie in Beispiel 1 von der Lösung abfiltriert und man erhielt das gleiche tiefbraun gefärbte Filtrat wie in Beispiel 1. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu Beispiel 1.

25 Beispiel 3:

1,5 g Ausgangskohle wurden in 250 ml 85%iger Schwefelsäure suspendiert und bei 35°C wie in Beispiel 1 angegeben 12 h gerührt. Im Anschluß wurde die Kohle abfiltriert. Man behält die gesamte eingesetzte Kohlemenge zurück und erhält die klare Schwefelsäure als Filtrat.

1 Dieser Versuch belegt, daß die Auflösung der Kohle nur unter der Wirkung des zugesetzten oder elektrochemisch *in situ* erzeugten Peroxodisulfates stattfindet.

5 Beispiel 4:

1,5 g Ausgangskohle werden in 100 ml 70%iger Perchlorsäure suspendiert und 7,5 g Natriumperoxodisulfat zugesetzt. Die Suspension wird bei 35°C über 24 h mäßig gerührt. Nach Filtration behält man 0,8 g der eingesetzten Kohle zurück und erhält ein tiefbraun gefärbtes Filtrat.
10 Die in dem sauren Filtrat enthaltenen organischen Verbindungen sind nach Verdünnen mit wenig Wasser mit Acetophenon direkt extrahierbar, wobei eine klare, sehr schwach gelblich gefärbte wässrige Phase zurückbleibt. Die Acetophenonphase ist tiefbraun gefärbt. Die in dem Acetophenon vorhandenen organischen Verbindungen können mit starken
15 Laugen (z.B. Natronlauge) wieder in die wässrige Phase rückextrahiert werden.

Beispiel 5:

20 100 ml einer 70%igen Perchlorsäure werden 22 g Natriumsulfat (10-Hydrat) zugegeben. Durch Elektrolyse an einer Platinanode mit einer Stromdichte von 1 A/cm^2 bei 35°C konnte gezeigt werden, daß in dieser Lösung mit einer Stromausbeute von 60% Peroxodisulfat gebildet wird. 40%
25 der eingesetzten Strommenge führen zur Bildung von Sauerstoff. Damit ist prinzipiell gezeigt, daß auch in Perchlorsäure die Kohleauflösung indirekt elektrochemisch betrieben werden kann.

30 Beispiel 6:

1,5 g Ausgangskohle wurden in 100 ml 70%iger Perchlorsäure suspendiert und bei einer Temperatur von 35°C 12 h gerührt. Anschließend wurde wie in den vorangegangenen Beispielen filtriert. Man gewinnt die gesamte eingesetzte
35 Kohle zurück und erhält ein klares, nicht gefärbtes

1 Filtrat. Dies zeigt, daß auch in Perchlorsäure die Kohle-
auflösung nur unter der oxidierenden Wirkung des Peroxodisulfat (bzw. der Peroxodischwefelsäure oder der Caroschen Säure) erfolgt.

5

Beispiel 7:

Das tiefbraune schwefelsäurehaltige Filtrat von Beispiel 1 wurde erneut mit 10 g Natriumperoxodisulfat versetzt und unter Rühren bei 35°C 48 h zur Reaktion gebracht. Dabei geht die tiefbraune Färbung durch Nachoxidation in eine gelbbraune Färbung über.

10

Beispiel 8:

Das perchlorsaure Filtrat aus Beispiel 4 wurde wie in Beispiel 7 beschrieben mit Peroxodisulfat nachoxidiert. Dabei ging die Farbe der zunächst tiefbraunen Lösung über ein tiefes Orange in ein Gelb über.

15

Beispiel 9:

Die gelbe durch Nachoxidation gewonnene perchlorsaure Lösung aus Beispiel 8 wurde nach leichtem Verdünnen mit Wasser auf etwa 50% Perchlorsäure mit Zink reduziert. Die zunächst geruchlose Lösung riecht nach der Reduktion deutlich nach organischen Verbindungen.

20

25

30

35

1

5

10 DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e.V.
D-6000 Frankfurt am Main 90

P A T E N T A N S P R Ü C H E

- 15 1. Verfahren zur oxidativen Umwandlung von Kohle, dadurch gekennzeichnet, daß diese mit Peroxosäuren, Peroxoanionen oder Wasserstoffperoxid oder einem Gemisch dieser Reagenzien umgesetzt wird.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsmittel (Peroxosäuren, Peroxoanionen oder Wasserstoffperoxid) der Reaktionsmischung direkt zugesetzt werden.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Oxidationsmittel erst in der Reaktionsmischung aus geeigneten Vorprodukten entweder chemisch oder vorzugsweise elektrochemisch erzeugt werden.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Oxidationsmittel aus geeigneten Vorprodukten zunächst außerhalb des Reaktors, in dem die Reaktion mit der Kohle erfolgt, chemisch oder vorzugsweise elektrochemisch erzeugt und dann der Reaktionsmischung zugeführt werden.
- 35 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1,3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei elektrochemischer Erzeugung des Oxidationsmittels an der

- 1 Anode an der Kathode unverbrauchte Teile dieses Oxidationsmittels
reduziert werden, wenn diese die Abtrennung oder Aufarbeitung der
organischen Produkte stören, oder ein anderes Redoxsystem reduziert
wird, oder die gebildeten organischen Substanzen reduziert werden,
oder Wasserstoff entwickelt wird
- 5
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
als Elektrolyt Schwefelsäure dient und als Oxidationsmittel Peroxo-
dischwefelsäure bzw. Carosche Säure oder deren Salze verwendet wer-
den.
- 10
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
als Elektrolyt Perchlorsäure verwendet wird und als Oxidationsmittel
Peroxodischwefelsäure bzw. Carosche Säure oder deren Salze dienen.
- 15
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß
die aufzulösende Kohle zuvor in einem anderen Reaktionsschritt mit
einem anderen Oxidationsmittel (z.B. Fe^{3+} oder Ce^{4+}) voroxidiert
wird.
- 20
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
daß das Voroxidationsmittel nach Anspruch 8 und das Haupt-
oxidationsmittel nach Anspruch 1 gleichzeitig zum Einsatz kommen.
- 25
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß
nach Abtrennung der Kohle die primär erhaltene wässrige Lösung mit
den organischen Inhaltsstoffen mit einem Oxidationsmittel gemäß
Anspruch 1 oder einem Oxidationsmittel gemäß Anspruch 8 nachoxi-
diert wird.
- 30
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet,
daß die primär erhaltene oder durch Nachoxidation gewonnene
wässrige Lösung der Kohle direkt elektrochemisch oder chemisch
einer reduzierenden Behandlung, vorzugsweise mit Zink, unter-
- 35

1 worfen wird.

12. Anwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 11 zum Abbau
Untertage liegender Kohle, welche durch das Verfahren in eine ge-
löste und damit auf einfache Weise förderbare Form überführt wird.
5

10

15

20

25

30

35

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	FR-A-2 395 779 (EXXON) * Seite 4, Zeilen 21-39; Ansprüche 1,14 *	1,2	C 10 G 1/00
A	US-A-2 242 822 (FUCHS) * Seite 1, rechte Spalte, Zeilen 35-50; Anspruch 1 *	1,2	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)			
C 10 G C 10 L			

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 30-10-1984	Prüfer DE HERDT O.C.E.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nüchternschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			