

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) **FREMLÆGGESESSKRIFT**



(11) **153086 B**

(21) Patentansøgning nr.: **0940/78**

(51) Int.Cl.⁴ **C 10 G 1/00**

(22) Indleveringsdag: **02 mar 1978**

(41) Alm. tilgængelig: **05 sep 1978**

(44) Fremlagt: **13 jun 1988**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **04 mar 1977 JP 52/22860**

(71) Ansøger: **KUNITOSHI *SHIMIZU; No. 600; Kowata; Chigasaki-shi; Kanagawa-ken, JP**

(72) Opfinder: **SAMME**

(74) Fuldmægtig: **Kontor for Industriel Eneret**

(54) **Fremgangsmåde til flydendegørelse af kul**

(56) Fremdragne publikationer

DK 153086 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til flydendegørelse af kul på kemisk måde uden anvendelse af høj temperatur og højt tryk. Til flydendegørelse kendes der processer hvor kul nedbrydes eller dekomponeres under indvirkning af høj temperatur og højt tryk. Ved sådanne processer behøves der imidlertid meget store mængder energi for at opnå flydendegjort produkt der kan udnyttes som energiresource, og disse processer er derfor ikke profitable. Desuden er det umuligt at gennemføre flydendegørelse af kul i stor målestok ved disse processer.

Det er derfor den foreliggende opfindelses formål at tilvejebringe en ny fremgangsmåde til flydendegørelse af kul, som ikke udviser disse mangler.

Det har nu vist sig at man kan gøre kul flydende med et udbytte på op til 80% af dets oprindelige vægt ved en proces hvor kul knuses til kornform og udblødes i en vandig opløsning af natriumhydroxyd så at opløsningen penetrerer ind i kulmaterialet, der derefter pulveriseres på et pulveriseringsapparat, efter at det er taget ud og tørret, til en partikelstørrelse på under 100 mesh; det på denne måde vundne kulpulver blandes derefter med en vandig opløsning indeholdende natriumhydroxyd og en organisk karboxylsyre idet man omrører blandingen, og blandingen holdes derefter stille i tilstrækkelig tid indtil kullene viser tegn på flydendegørelse, hvorpå blandingen til slut opvarmes til en temperatur på 90-150°C med yderligere tilsætning af vand.

I overensstemmelse hermed angår opfindelsen en fremgangsmåde til flydendegørelse af kul som er ejendommelig ved at man imprægnerer granuleret kul med en vandig opløsning af natriumhydroxyd ved at udbløde det i denne opløsning, hvorpå det således behandlede kul, efter at det er taget ud og tørret, pulveriseres til en partikelstørrelse under 100 mesh og det således vundne kulpulver blandes med en vandig opløsning indeholdende natriumhydroxyd og en organisk karboxylsyre, hvorefter blandingen holdes stille i tilstrækkelig tid indtil kullet viser tegn på flydendegørelse og blandingen til slut opvarmes til en temperatur på 90-150°C med yderligere tilsætning af vand dertil.

Det flydendegjorte produkt af kul vundet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er sammensat af stoffer som er særlig nyttige som brændselolie og som udgangsmateriale for mange kemiske produkter.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan man bruge enhver slags kul, fx røgfri kul, bituminøse kul, brunkul, lignit og andre arter kul.

Beskrivelse af foretrukne udførelsesformer

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan de granulerede kul fortrinsvis leveres fra konventionelle knusningsapparater med en gennemsnitlig kornstørrelse på højst ca. 3 cm, navnlig ca. 2 cm.

Som vandig opløsning af natriumhydroxyd til udblødning af de granulerede kul foretrækkes det navnlig at bruge en opløsning fremstillet ved at opløse natriumhydroxyd i demineraliseret vand. Koncentrationen af denne opløsning er hensigtsmæssigt i området

1-5%, navnlig 2-4% og især anbefales en koncentration på ca. 3%. Det foretrækkes i særlig grad at bruge opløsningen i en vægtmængde som er lig med vægtmængden af granuleret kul. Det tidsrum i hvilket de granulærede kul udblødes i natriumhydroxydopløsningen varierer i afhængighed af kornstørrelsen af de granulærede kul og koncentrationen af opløsningen og lignende faktorer, sædvanligvis tager det mere end nogle få timer, hyppigst ca. 10 timer eller derover.

De kul som har været underkastet udblødningsbehandlingen tørres derefter, fortrinsvis så godt som muligt. Man kan hertil foretage tørring i et konventionelt tørreapparat, men det kan også anbefales at foretage soltørring.

Til pulverisering af kullet efter tørringen er det tilstrækkeligt at bruge et konventionelt pulveriseringsapparat. Den gennemsnitlige kornstørrelse af det herved frembragte kulpulver er fortrinsvis under 100 mesh (JIS A 1102) og i særlig grad foretrækkes en kornstørrelse i kulpulveret omkring 150 mesh.

Den vandige opløsning til behandling af de pulveriserede kul i overensstemmelse med opfindelsen skal indeholde natriumhydroxyd og en organisk karboxylsyre og fortrinsvis i et molforhold mellem 0,5:1,5 og 1,5:0,5, idet det navnlig foretrækkes at have et molforhold mellem disse to komponenter mellem 0,9:1,1 og 1,1:0,9. Det samlede indhold af natriumhydroxyd og organisk karboxylsyre i opløsningen bør fortrinsvis højst være ca. 10%, navnlig 4,5-6% (vægt% i forhold til vandmængden). Også i dette tilfælde anbefales anvendelse af demineraliseret vand til fremstilling af opløsningen. Mængden af pulveriseret kul der kan blandes med denne opløsning kan fortrinsvis være 0,5-2 gange mængden af denne opløsning, regnet på vægtbasis. Hvad angår den organiske karboxylsyre der indgår i opløsningen er det fx en lavere karboxylsyre (dvs. en syre med lavt antal kulstofatomer) der er i det væsentlige flydende ved normal temperatur og som har kogepunkt i området 50-170°C som fx myresyre, eddikesyre, propionsyre eller smørsyre; som eksempler kan desuden nævnes mættede og umættede alifatiske monokarboxylsyrer såsom akrylsyre og metakrylsyre, alifatiske polykarboxylsyrer såsom malonsyre, ravsyre eller adipinsyre samt aromatiske karboxylsyrer såsom benzoesyre. Frem for alt har det vist sig hensigtsmæssigt at bruge myresyre eller eddikesyre.

Varigheden af stilstanden efter blandingen af de pulverise-

rede kul med opløsningen af natriumhydroxyd og karboxylsyre før påbegyndelsen af opvarmningen svarer til den tid kullene behøver til at blive denatureret og til at komme til at udvise de første tegn på flydendegørelse, og denne tidsperiode er i almindelighed i området fra ca. 5 til ca. 10 timer.

Umiddelbart efter at kullene viser tegn på flydendegørelse tilsættes der en yderligere mængde demineraliseret vand, eventuelt i en særskilt beholder, i en mængde på 0,3-1 del pr. del pulveriseret kul. Efter den supplerende tilsætning af demineraliseret vand opvarmes blandingen til en temperatur på 90-150°C, fortrinsvis 110-120°C. Selv om varigheden af opvarmningen afhænger af den anvendte temperatur, er det tidsrum hvorunder opvarmningen finder sted i almindelighed i området fra ca. 30 minutter til ca. 2 timer.

Efter varmebehandlingen kan det konstateres at op til ca. 80% af det oprindeligt tilstedeværende kul er flydendegjort og flyder på det vandige lag. Fraskillelsen af dette flydendegjorte produkt kan let udføres på konventionel måde.

Det er muligt at fremme flydendegørelsen af kul ved at tilsætte en passende mængde fenol eller naftalen før opvarmningen. Disse forbindelser kan have den funktion at fremme en oxydationsreaktion under flydendegørelsen af kul.

Det flydendegjorte kulprodukt, fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan enten bruges som sådant til brændsel eller kan underkastes opdeling i de forskellige nyttige bestanddele.

Som beskrevet ovenfor udviser flydendegørelsesprocessen for kul ifølge opfindelsen mange fordele da den ikke fordrer høje temperaturer eller højt tryk og da desuden det anvendte apparatur er meget simpelt; hertil kommer at alle de enkelte trin i processen er ganske simple således at processen kan udføres meget økonomisk og egner sig til gennemførelse i stor målestok.

I det følgende skal fremgangsmåden ifølge opfindelsen beskrives mere udførligt ved et eksempel.

Eksempel

Bituminøse kul knuses ved hjælp af en hammerknuser til korn med en gennemsnitlig kornstørrelse på 2 cm. 10 kg af disse granu-

lerede kul anbringes i en beholder med en kapacitet på 180 liter og indeholdende en vandig opløsning fremstillet ved opløsning af 300 g natriumhydroxyd i 10 kg demineraliseret vand. Efter indfyldningen holdes blandingen stille i 20 timer. Derefter tages kullene ud og tørres i solen i 24 timer. De tørrede granulerede kul pulveriseres derefter i et pulveriseringsapparat til en gennemsnitlig partikelstørrelse på 150 mesh. 10 kg anbringes i en vandig opløsning fremstillet ved opløsning af 300 g natriumhydroxyd og 400 g eddikesyre i 10 kg demineraliseret vand, og blandingen omrøres indtil der er opnået en tilstand af god gennemblanding. Derefter holdes blandingen stille i 10 timer. Derpå overføres blandingen til en kedel og efter tilsætning af 5 kg demineraliseret vand koges blandingen i 1 time ved en temperatur på 120°C . Der vindes et olieagtigt produkt som det øvre lag i kedlen og i en mængde på 7,92 kg.

Udbyttet af flydendegørelsen af kul er beregnet til ca. 80%.

Analysedata for det på denne måde fremstillede produkt er som følger:

Massefylde ($15/4^{\circ}\text{C}$)	ca. 0,795
Flammepunkt ($^{\circ}\text{C}$)	58
Dynamisk viskositet (30°C , cST)	1,45
Svovlindhold (vægt%)	< 0,01
Temperatur ved 50% destillation	$198,4^{\circ}\text{C}$

Tegningen viser et gaskromatogram optaget af produktet. Som det fremgår heraf indeholder produktet som hovedbestanddel forholdsvis lavmolekylære paraffiner.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til flydendegørelse af kul, k e n d e t e g n e t ved at man imprægnerer granuleret kul med en vandig opløsning af natriumhydroxyd ved udblødning i denne opløsning, udtager og tørrer de således imprægnerede granulerede kul, pulveriserer dem til en partikelstørrelse på under 100 mesh, blander det derved vundne kulpulver med en vandig opløsning indeholdende natriumhydroxyd og en organisk karboxylsyre, holder blandingen stille i tilstrækkelig tid indtil kullene udviser tegn på flydendegørelse og til slut opvarmer blandingen til en temperatur på 90-120°C under yderligere tilsætning af vand.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved at den gennemsnitlige kornstørrelse af de som udgangsmateriale anvendte granulerede kul er højst 3 cm og at den gennemsnitlige partikelstørrelse af de pulveriserede kul er ca. 150 mesh.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved at der som karboxylsyre anvendes en karboxylsyre med et lavt antal kulstofatomer.
4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved at koncentrationen af den vandige opløsning af natriumhydroxyd til udblødning af de granulerede kul er i området 1-5%, fortrinsvis 2-4% og navnlig ca. 3%.
5. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved at molforholdet mellem natriumhydroxyd og karboxylsyre i den vandige opløsning til behandling af de pulveriserede kul er mellem 0,5:1,5 og 1,5:0,5, navnlig mellem 0,9:1,1 og 1,1:0,9.
6. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved at det samlede indhold af natriumhydroxyd og karboxylsyre i opløsningen til behandling af de pulveriserede kul højst er 10 vægt%, regnet i forhold til vandmængden.
7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved at den mængde supplementsvand der tilsættes andrager 0,3-1 vægtdel pr. vægtdel pulveriseret kul.

8. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved at der tilsættes fenol eller naphthalen før opvarmningen af den pulveriserede kulblanding.

