

DOI: 10.1002/ange.200502614

Verflüssigung von hoch-inkohlten Steinkohlen nach Hydrierung in Gegenwart von Boran- oder Iod-Homogenkatalysatoren***Matthias W. Haenel,* Janchig Narangerel,
Udo-Burckhard Richter und Anna Ruffńska**Professor Günther Wilke zum 80. Geburtstag gewidmet*

Die Aussicht, dass in wenigen Jahrzehnten die Ölreserven der Welt zur Neige gehen, lässt den Ölpreis explodieren. Die in weit größeren Mengen vorhandene Kohle könnte daher als Ausgangsmaterial für flüssige Kraftstoffe und chemische Rohstoffe wirtschaftlich konkurrenzfähig werden. Mit der direkten Kohleverflüssigung nach Bergius und der indirekten Verflüssigung mittels Kohlevergasung und Fischer-Tropsch-Synthese stehen seit der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts zwei fundamentale „Coal-to-Liquid“-Technologien zur Verfügung.^[1] Die direkte Verflüssigung ist ein Hydrocracking-Prozess, in dem Kohle bei 450 °C unter Wasserstoffdrücken von mehr als 30 MPa in Gegenwart eines prozessstämmigen Lösungsmittels und eines heterogenen Katalysators (meist Eisenoxide und -sulfide) umgesetzt wird.^[1,2] Für den thermischen Bindungsbruch und den Transfer von Wasserstoff auf die Kohlenstoffradikale spielt das Lösungsmittel eine wichtige Rolle („hydrogen shuttling“ und „hydrogen donation“).^[3] Zu Anfang der Verflüssigung ist die Wirksamkeit des Katalysators gering, vor allem weil ein heterogener anorganischer Feststoff nicht in die makromolekulare Netzwerkstruktur der unlöslichen Kohle eindringen kann.^[4] Die Erwartung, dass Homogenkatalysatoren in dieser Hinsicht vielversprechender sein sollten,^[5] veranlasste uns vor einiger Zeit, die Hydrierung/Hydrogenolyse von Kohlen mit Boran-Katalysatoren zu untersuchen.^[6] Dies führte zum ersten Beispiel einer umfassenden homogenen Kohlehydrierung und lieferte eine Methode zur Verflüssigung von hoch-inkohlten Steinkohlen, die sich bislang nur in Verbrennungs- oder Vergasungsprozessen nutzen ließen.

Trialkylborane und Tetraalkyldiborane können bei $T > 200$ °C als Homogenkatalysatoren zur Hydrierung von Olefinen,^[7] polycyclischen Arenen^[8,9] und Steinkohlenteerpech^[10] sowie zur hydrogenolytischen Spaltung von C-C-

[*] Prof. Dr. M. W. Haenel, Dr. J. Narangerel, Ing. grad. U.-B. Richter, Dr. A. Ruffńska
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2980
E-mail: haenel@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Wir danken dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung von Stipendien an J.N.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Bindungen (insbesondere von $C_{\text{arom}}-C_{\text{aliph}}$ -Bindungen in Diarylmethanen und 1,2-Diarylethanen^[8,11]) verwendet werden. So konnte ein vernetztes unlösliches Polystyrol in Gegenwart von Triethylboran mit Wasserstoff zu Benzol und einem Gemisch von Alkylbenzolen abgebaut werden, mit Steinkohle erfolgte dagegen keine Reaktion.^[8,12] Wurde allerdings Iodid-*n*-propylboran ($n\text{Pr}_2\text{BI}$, DPIB)^[13] verwendet, gelang die Hydrierung/Hydrogenolyse von Steinkohle unter Bedingungen ($T < 350^\circ\text{C}$, kein H-Donor-Lösungsmittel), unter denen üblicherweise keine Kohleverflüssigung eintritt. Das Produkt, das durch 48-stündiges Rühren der Suspension einer deutschen Fettkohle [Kokskohle, medium-volatile bituminous (mvb) coal] in Toluol mit DPIB bei 280°C unter Wasserstoff (15 MPa Anfangsdruck bei RT) erhalten wurde, war zwar immer noch ein Feststoff, aber die Löslichkeit in Pyridin hatte sich im Vergleich zu jener der Ausgangskohle von 13 auf 91 % erhöht, und das C/H-Verhältnis hatte sich von $C_{100}H_{63}$ zu $C_{100}H_{99}$ verändert (Tabelle 1, Nr. 1 und 4). Die starke Zunahme der Löslichkeit wird teils auf hydrogenolytische Spaltung von $C_{\text{arom}}-C_{\text{aliph}}$ -Bindungen zurückgeführt, wodurch die Netzwerkstruktur der Kohle aufgebrochen wird, und teils auf partielle Hydrierung von polycyclischen Areneinheiten. Letzteres führt zu einer Zunahme der aliphatischen auf Kosten der aromatischen Kohlenstoffatome, wie es anhand der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Festkörperspektren zu erkennen ist (Abbildung 1 a,d; CP = Kreuzpolarisation, MAS = magic angle spinning). Das $C_{\text{aliph}}/C_{\text{arom}}$ -Verhältnis hat von 20:80 in der Ausgangskohle auf 40:60 im Produkt zugenommen.

Die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Festkörperspektren der Produkte von Kontrollexperimenten ohne Katalysator oder mit Iod (50 Mol-% im Bezug auf DPIB) als Katalysator zeigten nur eine sehr geringe oder mäßige Zunahme des $C_{\text{aliph}}/C_{\text{arom}}$ -Ver-

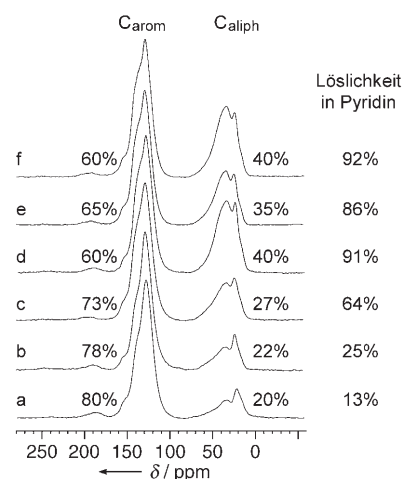


Abbildung 1. ^{13}C -CP/MAS-NMR-Festkörperspektren (75 MHz) und Löslichkeit in Pyridin von a) der ursprünglichen Fettkohle (mvb coal, Schachtanlage Westerholt, Flöz Robert, Tabelle 1) und b)–f) der Produkte aus der Hydrierung (15 MPa H_2 , 280°C , Toluol): b) ohne Katalysator, 48 h; c) mit I_2 , 48 h; d) mit DPIB, 48 h; e) mit NaBH_4/I_2 , 12 h; f) mit NaBH_4/I_2 , 48 h. Die Spektren wurden auf gleiche Intensitäten der Signale für C_{arom} kalibriert.

hältnisses von 20:80 zu 22:78 bzw. 27:73 (Abbildung 1 b,c und Tabelle 1, Nr. 2,3). Seit langem ist bekannt, dass Iod in unterschiedlicher Form einen katalytischen Einfluss auf die Kohleverflüssigung ausüben kann,^[14] aber der Vergleich der Spektren (c) und (d) zeigt deutlich, dass die Aktivität von DPIB nicht allein auf den Iodgehalt zurückgeführt werden kann.^[15] Als sehr praktisch erwies sich die Verwendung einer äquimolaren Mischung von Natriumborhydrid und Iod, mit

Tabelle 1: Bedingungen und Ergebnisse der Hydrierung/Hydrogenolyse von Steinkohlen.^[a]

Nr.	Kohle ^[b] (40 g)	Katalysator (mmol)	Druck ^[c] H_2 [MPa]	T [$^\circ\text{C}$]	t [h]	Löslichkeit ^[d] [%]	$C_{\text{al}}/C_{\text{ar}}$ ^[e]	C/H ^[f]
1	Fettkohle ^[g]	–	–	–	–	13	20:80	$C_{100}H_{63}$
2	Fettkohle	–	15	280	48	25	22:78	$C_{100}H_{81}$
3	Fettkohle	I_2 (15)	15	280	48	64	27:73	$C_{100}H_{86}$
4	Fettkohle	$n\text{Pr}_2\text{BI}$ (29.6)	15	280	48	91	40:60	$C_{100}H_{99}$
5	Fettkohle	NaBH_4/I_2 (30/30)	15	280	12	86	35:65	$C_{100}H_{85}$
6	Fettkohle	NaBH_4/I_2 (30/30)	15	280	48	92	40:60	$C_{100}H_{102}$
7	Magerkohle ^[g]	–	–	–	–	< 1	11:89	$C_{100}H_{51}$
8	Magerkohle	–	25	350	6	5	12:88	$C_{100}H_{52}$
9	Magerkohle	NaBH_4/I_2 (30/30)	25	350	3	55	41:59	$C_{100}H_{82}$
10	Magerkohle	NaBH_4/I_2 (30/30)	25	350	6	69	46:54	$C_{100}H_{87}$
11	Magerkohle	NaBH_4/I_2 (30/30)	25	350	12	80	51:49	$C_{100}H_{96}$
12	Magerkohle	NaBH_4/I_2 (30/30)	25	350	24	86	60:40	$C_{100}H_{104}$
13	Magerkohle	I_2 (30)	25	350	6	61	44:56	$C_{100}H_{86}$
14	Magerkohle	I_2/TiI_4 (30/5)	25	350	6	76	58:42	$C_{100}H_{101}$
16	Magerkohle	BI_3 (20)	25	350	6	89	59:41	$C_{100}H_{99}$
17	Anthrazit ^[g]	–	–	–	–	< 1	< 5:95	$C_{100}H_{40}$
18	Anthrazit	NaBH_4/I_2 (30/30)	25	350	12	27	39:61	$C_{100}H_{80}$
19	Anthrazit	NaBH_4/I_2 (30/30)	25	350	24	40	45:55	$C_{100}H_{82}$
20	Anthrazit	I_2 (30)	25	350	24	41	51:49	$C_{100}H_{90}$
21	Anthrazit	I_2/TiI_4 (30/5)	25	350	24	44	58:42	$C_{100}H_{90}$
22	Anthrazit	BI_3 (20)	25	350	24	52	62:38	$C_{100}H_{94}$

[a] Suspension von 40 g Kohle in 150 mL Toluol, Rührautoklav mit 500 mL Volumen. [b] Fettkohle (medium-volatile bituminous coal), Schachtanlage Westerholt, Flöz Robert: 23.6 % flüchtige Bestandteile (waf), 89.4 % C (waf), 4.5 % Asche (wf). Magerkohle (low-volatile bituminous coal), Schachtanlage Niederberg: 11.2 % flüchtige Bestandteile (waf), 91.2 % C (waf), 7.1 % Asche (wf). Anthrazit, Schachtanlage Sophia Jacoba: 7.4 % flüchtige Bestandteile, 91.9 % C (waf), 6.5 % Asche (wf). waf: wasser- und aschefrei; wf: wasserfrei. [c] Aufpressdruck von Wasserstoff bei RT. [d] Löslichkeit in Pyridin, bestimmt durch Soxhlet-Extraktion. [e] Verhältnis der aliphatischen und aromatischen Kohlenstoffatome aus den ^{13}C -CP/MAS-NMR-Festkörperspektren. [f] C/H-Verhältnis aus der Elementaranalyse. [g] Unbehandelte ursprüngliche Kohle.

der in situ ein Iodboran-Katalysator erzeugt wurde, der sich als ähnlich aktiv wie DPIB erwies (Abbildung 1 e,f und Tabelle 1, Nr. 5,6).^[16]

Im IR-Spektrum (KBr) des Kohleprodukts aus der Hydrierung mit DPIB nahm die aromatische C-H-Streckschwingung (3040 cm^{-1}) relativ zum Spektrum der ursprünglichen Fettkohle ab, und die symmetrischen und asymmetrischen aliphatischen C-H-Streckschwingungen ($2950\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$) nahmen zu. Auffallend war auch die Abnahme der breiten, schwach strukturierten Banden der C-O-Streckschwingungen zwischen 1300 und 1000 cm^{-1} .^[17] Offensichtlich wurden im Verlauf der Hydrierung auch einige sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen der Kohle, vor allem phenolische Ether-Gruppen,^[4,15a] durch stöchiometrische Reaktionen mit dem Boran-Katalysator entfernt, der dadurch unter Bildung von Borsäureestern verbraucht wurde.^[18] Da im Verlauf des fortschreitenden geochemischen Inkohlungsprozesses insbesondere die Zahl der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen in Kohlen stark vermindert wird, haben hoch-inkohlte Steinkohlen den niedrigsten Sauerstoffgehalt.^[4] Daher war anzunehmen, dass gerade die hoch-inkohlten Steinkohlen, obwohl sie allgemein als weniger reaktiv gelten, für eine Boran-katalysierte Hydrierung am besten geeignet sind.

Tatsächlich wurde eine deutsche Magerkohle [low-volatile bituminous (lvb) coal] als Suspension in Toluol unter verschärften Bedingungen (350°C , 25 MPa H_2) hydriert. Während die Kontrollreaktion (kein Katalysator, 6 h) nur zu kleinen Änderungen des $C_{\text{aliph}}/C_{\text{arom}}$ -Verhältnisses und der Löslichkeit führte (Abbildung 2 a,b, Tabelle 1, Nr. 7 und 8), fand in Gegenwart von äquimolarem NaBH_4/I_2 -Gemisch eine umfassende Hydrierung/Hydrogenolyse statt: Mit zunehmender Reaktionszeit (3, 6, 12, 24 h) erhöhte sich das $C_{\text{aliph}}/C_{\text{arom}}$ -Verhältnis stetig von 11:89 in der ursprünglichen Magerkohle auf 60:40 im Produkt der 24-stündigen Hydrierung, und gleichzeitig stieg die Löslichkeit in Pyridin von <1 auf 86% (Abbildung 2 a,c–f, Tabelle 1, Nr. 7, 9–12). Überraschenderweise war unter den verschärften Reaktionsbedin-

gungen (25 MPa H_2 , 350°C) auch Iod allein fast ebenso aktiv in der sechsstündigen Hydrierung der Magerkohle wie das äquimolare Gemisch aus NaBH_4/I_2 (Tabelle 1, Nr. 13 und 10).^[19] Der Zusatz von Titan-tetraiodid (17 Mol-% bezüglich I_2) steigerte die Aktivität von Iod, sodass dieser borfreie Katalysator aktiver als NaBH_4/I_2 wurde (vergleiche Nr. 14 und 12 unter Beachtung der unterschiedlichen Reaktionszeiten von 6 und 24 h). Als bisher bester Katalysator erwies sich allerdings Bortriiodid, das in sechs Stunden ein hoch aliphatisches Hydrierprodukt ($C_{\text{aliph}}/C_{\text{arom}} = 59:41$) mit einer Löslichkeit in Pyridin von 89% ergab (Nr. 16).^[19]

Eine besondere Herausforderung ist die Hydrierung von Anthraziten, die den höchsten Inkohlungsgrad sowie unter anderem die höchsten C/H- und die niedrigsten $C_{\text{aliph}}/C_{\text{arom}}$ -Verhältnisse von allen Kohlen aufweisen.^[4,20] Die Hydrierung eines deutschen Anthrazits (Toluol, 25 MPa H_2 , 350°C) erforderte deutlich längere Reaktionszeiten als die von Magerkohle (lvb coal), führte aber auch hier zu einer starken Zunahme an aliphatischen Strukturen. Mit NaBH_4/I_2 als Katalysator erhöhte sich das $C_{\text{aliph}}/C_{\text{arom}}$ -Verhältnis von $<5:95$ im ursprünglichen Anthrazit auf 39:61 und 45:55 für Reaktionszeiten von 12 bzw. 24 Stunden (Abbildung 3 a–c, Tabelle 1, Nr. 17–19). Für die Hydrierung von Anthrazit war Iod allein sogar etwas aktiver als NaBH_4/I_2 (24 h: $C_{\text{aliph}}/C_{\text{arom}} = 51:49$, Tabelle 1, Nr. 20, Abbildung 3 d), und die Aktivität ließ sich durch Zusatz von TiI_4 weiter steigern ($C_{\text{aliph}}/C_{\text{arom}} = 58:42$, Tabelle 1, Nr. 21, Abbildung 3 e). Aber wie schon im Fall der Magerkohle erwies sich BI_3 als der beste Katalysator, der in 24-stündiger Hydrierung zu $C_{\text{aliph}}/C_{\text{arom}} = 62:38$ führte (Tabelle 1, Nr. 22, Abbildung 3 f).^[19] Trotz des hohen aliphatischen Anteils war dieses Produkt in Pyridin nur zu 52% löslich, und allgemein waren Hydrierprodukte von Anthrazit schlechter löslich als jene der Magerkohle.

Aus der Änderung der durch Elementaranalyse bestimmten C/H-Verhältnisse (Tabelle 1, letzte Spalte) und der Katalysatormenge lässt sich die Zahl der Katalysezyklen für

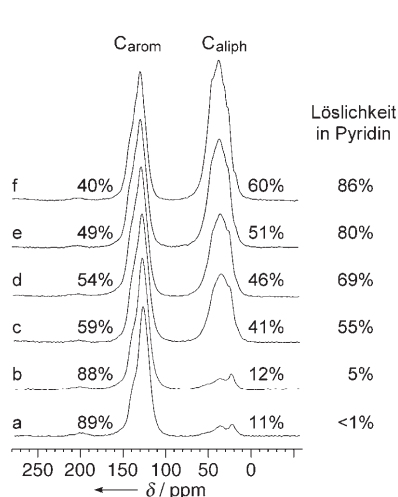


Abbildung 2. ^{13}C -CP/MAS-NMR-Festkörperspektren (75 MHz) und Löslichkeit in Pyridin von a) der ursprünglichen Magerkohle (lvb coal, Schachtanlage Niederberg, Tabelle 1) und b)–f) der Produkte aus der Hydrierung (25 MPa H_2 , 350°C , Toluol): b) ohne Katalysator, 6 h; c)–f) mit NaBH_4/I_2 für 3, 6, 12 oder 24 h. Die Spektren wurden auf gleiche Intensitäten der Signale für C_{arom} kalibriert.

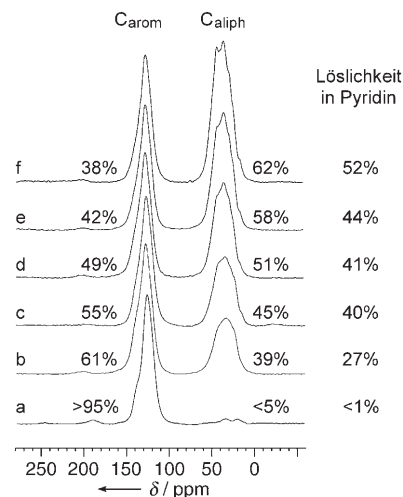



Abbildung 3. ^{13}C -CP/MAS-NMR-Festkörperspektren (75 MHz) und Löslichkeit in Pyridin von a) dem ursprünglichen Anthrazit (Schachtanlage Sophia Jacoba, Tabelle 1) und b)–f) der Produkte aus der Hydrierung (25 MPa H_2 , 350°C , Toluol): b) mit NaBH_4/I_2 , 12 h; c) mit NaBH_4/I_2 , 24 h; d) mit I_2 , 24 h; e) mit I_2/TiI_4 , 24 h; f) mit BI_3 , 24 h. Die Spektren wurden auf gleiche Intensitäten der Signale für C_{arom} kalibriert.

die Wasserstoffaufnahme der Kohlen berechnen: Sie beträgt ungefähr 20 im Fall der Fettkohle und 28–43 im Fall der Magerkohle und des Anthrazits. Der Druckabfall von 4–6 MPa bei den Kohlehydrierungen entspricht erstaunlich gut der berechneten Wasserstoffmenge, die laut Elementaranalyse von den Kohlen aufgenommen wurde. Dies weist auf eine ausreichende Stabilität des Lösungsmittels hin, und dementsprechend enthielt das nach den Hydrierungen zurückgewonnene Toluol auch nur Spuren an Methylcyclohexan, Benzol und Cyclohexan. Untersuchungen von Modellsystemen zeigten für die drei Katalysatoren Iod, NaBH_4/I_2 und Bortriiodid bemerkenswerte Unterschiede in Ausbeuten und Produktverteilungen (Schema 1). Die katalytischen Umsetzungen von 1,2-Di(1-naphthyl)ethan mit Wasserstoff (15 MPa, Cyclohexan, $^{[17]}$ 350 °C, 12 h) führten zu hydrogenolytischen C-C-Bindungsspaltungen an der aliphatischen Brücke und zur Hydrierung von Naphthalin-Einheiten. Naphthalin wurde mit Iod oder NaBH_4/I_2 nur partiell zu Tetralin hydriert, und es blieb ein intakter Benzol-Ring übrig; $^{[8,9]}$ dagegen führte Bortriiodid nicht nur zu höherem Umsatz und Spaltungsgrad, sondern auch zur Hydrierung und Hydrogenolyse von Tetralin zu Decalinen und Alkylbenzolen. Dieser Unterschied war im Fall des polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs Pyren noch stärker ausgeprägt. Die Hydrierung mit Iod oder NaBH_4/I_2 ergab Gemische von Di-, Tetra-, Hexa- und Decahydropyrenen. Mit Bortriiodid wurde Pyren komplett in aliphatische Verbindungen überführt, hauptsächlich in Perhydropyrene sowie Verbindungen, die aus diesen in nachfolgenden hydrogenolytischen Abbaureaktionen gebildet wurden (Schema 1). $^{[17]}$

Durch direkte Kohleverflüssigung nach Bergius und alle hieraus entwickelten Prozesse lassen sich flüssige Produkte in zufrieden stellenden Ausbeuten nur aus Braunkohlen (lignites), Glanzbraunkohlen (subbituminous coals) und niedrig-











inkohlten Steinkohlen (hoch-flüchtigen Steinkohlen wie Flamm-, Gasflamm- und Gaskohle) erzeugen; hoch-inkohlte Steinkohlen (mittel-flüchtige und niedrig-flüchtige Steinkohlen im Inkohlungsgrad von Fettkohle bis Magerkohle) und Anthrazit sind für derartige Hydrocracking-Prozesse nicht reaktiv genug. $^{[1,21]}$ Andererseits eignen sich gerade diese hoch-inkohlten Steinkohlen, wie gezeigt, am besten für die Hydrierung mit Boran- und Iod-Homogenkatalysatoren. Damit wird der aliphatische Anteil dieser Kohlen in einem Maße vergrößert, dass ein nachfolgender konventioneller Hydrocracking-Prozess zu flüssigen Produkten möglich werden könnte. Die Machbarkeit eines derartigen Zweistufenprozesses zur Verflüssigung hoch-inkohlter Steinkohlen wurde am Beispiel der Magerkohle (lvb coal) aufgezeigt. Hierzu wurden die ursprüngliche Magerkohle mit 11 % C_{aliph} und ihr Hydrierprodukt mit 60 % C_{aliph} (hergestellt durch Hydrierung mit NaBH_4/I_2 , Tabelle 1, Nr. 12) hinsichtlich ihrer Reaktivität in einem Hydrocracking-Prozess miteinander verglichen (Schema 2). Die Suspension der Kohle oder des Hydrierprodukts in Tetralin, mit dem man üblicherweise die Rolle des hydroaromatischen Kreislauföls als H-Donor-Lösungsmittel in Kohleverflüssigungsprozessen simuliert, wurde ohne einen Katalysator unter Wasserstoff (15 MPa Anfangsdruck bei RT) bei 430 °C zwölf Stunden gerührt. $^{[17]}$ Nach Abdestillation von Tetralin wies das erhaltene Produkt 1 der Ausgangskohle eine Massenzunahme von 3 % auf, das Produkt 2 der vorhydrierten Kohle dagegen eine Massenabnahme um 17 %. Die Massenzunahme von Produkt 1 ist auf anhaftendes und/oder infolge von Radikalreaktionen chemisch gebundenes Tetralin zurückzuführen, bei Produkt 2 hat dagegen eine Konversion von Kohle zu niedermolekularen Verbindungen, Gas und flüchtigen Verbindungen, stattgefunden. Beide Kohleprodukte 1 und 2 wurden durch Lösungsmittelfraktionierung, d.h. aufeinander folgende Ex-



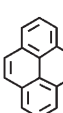
35 mmol

15 MPa H₂
5 mmol Kat.
Cyclohexan
350°C, 12 h

→

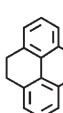
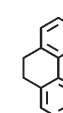
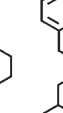
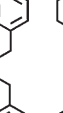
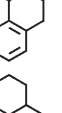

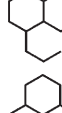
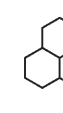
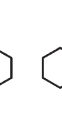
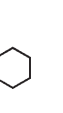
Nr.	Kat.	Umsatz										
1	I ₂	77%	11%	2%	32%	7%	2%	9%	2%	--	n.b.	--
2	NaBH ₄ /I ₂	96%	4%	1%	38%	11%	4%	21%	6%	--	n.b.	--
3	BI ₃	100%	--	--	1%	1%	--	4%	35%	7%	7%	32%



50 mmol

15 MPa H₂
5 mmol Kat.
Cyclohexan
350°C, 12 h

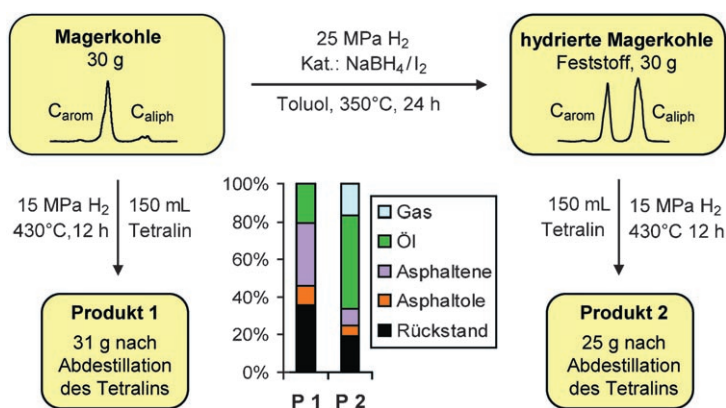
→

3 Isomere

Nr.	Kat.	Umsatz								
4	I ₂	76%	21%	7%	32%	9%	--	--	--	--
5	NaBH ₄ /I ₂	78%	21%	7%	32%	10%	--	--	--	--
6	BI ₃	100%	--	--	--	--	64%	5%	11%	6%

Schema 1. Hydrierung/Hydrogenolyse von 1,2-Di(1-naphthyl)ethan und Pyren mit I_2 , NaBH_4/I_2 und BI_3 als Katalysator (15 MPa H_2 , Cyclohexan, 350 °C, 12 h). Analyse der Produkte mittels GC und GC/MS. Bei zwei oder drei Produkten in einer Spalte bezieht sich die Ausbeute auf die Summe der Produkte. n.b.: nicht bestimmt.



Schema 2. Vergleich der Produkte aus der einstufigen und der zweistufigen Verflüssigung der Magerkohle (lvb coal, Schachtanlage Niederberg, Tabelle 1). „Gas“: Gas und flüchtige Verbindungen, die mit Tetralin destillieren; „Öl“: löslich in Pentan; „Asphaltene“: unlöslich in Pentan, aber löslich in Toluol; „Asphaltöle“ (Präasphaltene): unlöslich in Toluol, aber löslich in Pyridin; Rückstand: unlöslich in Pyridin.^[17] Die ¹³C-CP/MAS-NMR-Signale zeigen das C_{aliph}/C_{arom}-Verhältnis.

traktionen mit Pentan, Toluol und Pyridin, charakterisiert.^[22] Während die einstufige Verflüssigung der Magerkohle in Tetralin nur 20% Öl, d.h. in Pentan lösliche Verbindungen, ergab, wurden in dem zweistufigen Prozess 66% Gas und Öl (17% Gas, 49% Öl, Schema 2) gebildet.^[17]

In der vorgestellten Arbeit konnten Iodborane und Iod als Homogenkatalysatoren zur Hydrierung hoch-inkohlter Steinkohlen einschließlich Anthrazit eingesetzt werden, wodurch die aliphatischen Strukturen auf Kosten der aromatischen stark zunahm. Nach unserer Ansicht ist dies das erste Beispiel einer umfassenden homogenen und „echten“ Kohlehydrierung im Sinne von Wasserstoffaddition an ungesättigte Strukturen der Kohle und unterscheidet sich daher von Kohleverflüssigung mittels Hydrocracking. Iodboran-Katalysatoren ließen sich in einfacher Weise aus der äquimolaren Mischung von Natriumborhydrid und Iod in situ erzeugen. Iod allein, dessen katalytische Wirkung in der Kohleverflüssigung von niedrig-inkohlten Kohlen seit langem bekannt ist, erwies sich ebenfalls als brauchbarer Homogenkatalysator, um hoch-inkohlte Steinkohlen unter Bedingungen zu hydrieren, die noch nicht zur Verflüssigung führen. Durch Zusatz von Titanetraiodid ließ sich die katalytische Aktivität von Iod steigern, blieb aber dennoch hinter der von Bortriiodid, dem bisher besten Katalysator, zurück. Die Hydrierung einfacher Modellverbindungen mit unterschiedlichen Katalysatoren offenbarte bemerkenswerte Unterschiede in Ausbeuten und Produktverteilungen, die in diesem Detail mit Kohlen nicht erhalten werden können.

Angesichts der jüngsten Fortschritte bei der Katalyse der Hydroborierung von Alkenen^[23] und Borylierung von C-H-Bindungen^[24] mit Übergangs- und Seltenerdmetallen sind Kombinationen von Boranen, Iod und Metallverbindungen vielversprechend für die Entwicklung von Katalysatoren mit Aktivitäten, die ausreichend hoch für Anwendungen sind. Die vorgestellte homogene Kohlehydrierung ermöglicht es, erstmals auch hoch-inkohlte Steinkohlen durch nachfolgendes konventionelles Hydrocracking zu verflüssigen, und

bietet damit neue Perspektiven für „Coal-to-Liquid“-Technologien.

Eingegangen am 26. Juli 2005,
veränderte Fassung am 3. November 2005
Online veröffentlicht am 3. Januar 2006

Stichwörter: Borane · Homogene Katalyse · Hydrierungen · Iod · Kohleverflüssigung

- [1] F. Derbyshire, D. Gray in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Ed., Vol. A7, VCH, Weinheim, **1986**, S. 197–243.
- [2] D. D. Whitehurst, M. L. Gorbaty in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, S. 2078–2090.
- [3] a) J. R. Pullen in *Coal Science*, Vol. 2 (Hrsg.: M. L. Gorbaty, J. W. Larsen, I. Wender), Academic Press, Orlando, **1983**, S. 173–288; b) M. W. Haenel, G. Collin, M. Zander, *Erdoel Erdgas Kohle* **1989**, 105, 131–138; c) M. L. Poutsma, *Energy Fuels* **1990**, 4, 113–131; d) R. Malhotra, D. F. McMillen, *Energy Fuels* **1993**, 7, 227–233; e) T. Autrey, E. A. Alborn, J. A. Franz, D. M. Camaioni, *Energy Fuels* **1995**, 9, 420–428; f) P. E. Savage, *Energy Fuels* **1995**, 9, 590–598, zit. Lit.
- [4] Zur Kohlestruktur siehe zum Beispiel: a) J. C. Crelling, D. H. Sauter, R. V. Ramani, D. Leininger, B. Bonn, U. Bertmann, R. Reimert, W. Gatzka in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Ed., Vol. A7, VCH, Weinheim, **1986**, S. 153–196; b) H. Given in *Coal Science*, Vol. 3 (Hrsg.: M. L. Gorbaty, J. W. Larsen, I. Wender), Academic Press, Orlando, **1984**, S. 63–252; c) M. W. Haenel, *Fuel* **1992**, 71, 1211–1223; d) M. L. Gorbaty, *Fuel* **1994**, 73, 1819–1828; e) K. H. van Heek, *Fuel* **2000**, 79, 1–26.
- [5] a) J. P. Collman, K. M. Kosydar, M. Bressan, W. Lamanna, T. Garret, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2569–2579; b) R. K. Hessley, J. W. Reasoner, J. T. Tiley, *Coal Science, An Introduction to Chemistry, Technology, and Utilization*, Wiley, New York, **1986**, S. 143–145.
- [6] Über Versuche zur Kohlehydrierung mit Übergangsmetall-Homogenkatalysatoren wurde berichtet: a) N. Holy, T. Nalesnik, S. McClanahan, *Fuel* **1977**, 56, 47–48; b) J. W. Larsen, L. W. Chang, *Fuel* **1978**, 57, 57–58; c) „Organic Chemistry of Coal“: J. L. Cox, W. A. Wilcox, G. L. Roberts, *ACS Symp. Ser.* **1978**, 71, 186–203. d) Die Imprägnierung von Kohle mit löslichen Übergangsmetall-Verbindungen wurde verwendet, um hoch dispergierte heterogene Katalysatorpartikel während des Verflüssigungsprozesses zu erzeugen: S. W. Weller, *Energy Fuels* **1994**, 8, 415–420, zit. Lit.
- [7] a) R. Köster, G. Bruno, P. Binger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 644, 1–22; b) E. J. DeWitt, F. L. Ramp, L. E. Trapasso, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4672; c) F. L. Ramp, E. J. DeWitt, L. E. Trapasso, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 4368–4372.
- [8] a) E. Osthaus, M. W. Haenel in *Coal Science and Technology*, Vol. 11 (Hrsg.: J. A. Moulijn, K. A. Nater, H. A. G. Chermin), Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 765–768 (Proc. 1987 Intern. Conf. Coal Sci.); b) E. Osthaus, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1986**.
- [9] a) M. Yalpani, T. Lunow, R. Köster, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 687–693; b) M. Yalpani, R. Köster, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 719–724.
- [10] M. Yalpani, R. Köster, M. W. Haenel, *Erdoel Kohle Erdgas Petrochem.* **1990**, 43, 344–347.
- [11] M. Yalpani, R. Köster, *Erdoel Kohle Erdgas Petrochem.* **1990**, 43, 486–489.

- [12] Die hydrogenolytische Spaltung eines unlöslichen vernetzten Polystyrols deutet auf eine homogene Natur des Boran-Katalysators hin.^[5a]
- [13] Hergestellt gemäß der Reaktion: $(n\text{Pr}_2\text{BH})_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2n\text{Pr}_2\text{BI} + \text{H}_2$; R. Köster, M. A. Grassberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 719, 169–186.
- [14] Ausgewählte Arbeiten: a) M. Berthelot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1869**, 11, 278–286; b) J. J. Th. M. Geerards, H. I. Waterman, D. W. van Krevelen, *Brennst.-Chem.* **1958**, 39, 332–336; c) A. M. Vassallo, M. A. Wilson, M. I. Attalla, *Energy Fuels* **1988**, 2, 539–547; d) P. S. Maa, L. W. Vernon, W. E. Winter, G. H. Singhal (Exxon Company), US 4824558, **1989** [*Chem. Abstr.* **1989**, 111, 118070]; e) D. Fraenkel, V. R. Pradhan, J. W. Tierney, I. Wender, *Fuel* **1991**, 70, 64–73; f) J. T. Joseph, J. E. Duffield, M. G. Davidson, *Energy Fuels* **1992**, 6, 764–770, zit. Lit.
- [15] a) Die verwendete Fettkohle (mvb coal) enthält ca. drei O-Atome pro 100 C-Atome hauptsächlich in phenolischen Ether-Gruppen. b) Die Zunahme der Löslichkeit in Pyridin von 13 auf 64 % (Tabelle 1, Nr. 3) kann mit der Spaltung von Ether-Brücken durch Säure (HI) und/oder der hydrogenolytischen Spaltung von C_{arom}-C_{aliph}-Bindungen erklärt werden (vgl. die Untersuchungen der Modellverbindungen).
- [16] Beabsichtigt war die Erzeugung von H₂BI analog zur Synthese von DPIB:^[13] $\text{NaBH}_4 + \text{I}_2 \rightarrow \text{NaI} + \text{H}_2\text{BI} + \text{H}_2$. Die Reaktion könnte allerdings auch komplexer sein: a) H. Nöth, H. Beyer, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 2251–2263; b) F. Klanberg, H. W. Kohl-schütter, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 786–789; c) G. F. Freeguard, L. H. Long, *Chem. Ind.* **1965**, 471; d) R. W. Jotham, L. H. Long, *Chem. Commun.* **1967**, 1288–1289; e) K. Kinberger, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1975**, 30, 55–59; f) C. Narayana, M. Periasamy, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 323, 145–147.
- [17] Die Hintergrundinformationen enthalten das IR-Spektrum (Abbildung S1), Diskussionen zu dem Mechanismus und den verwendeten Lösungsmitteln sowie einen experimentellen Teil.
- [18] L. H. Long, G. F. Freeguard, *Nature* **1965**, 207, 403.
- [19] I₂ und das äquimolare NaBH₄/I₂-Gemisch wurden zu 30 mmol eingesetzt, BI₃ dagegen nur zu 20 mmol, um die Menge an Iod vergleichbar zu halten. Andererseits können aus molekularem Iod 2 Äquivalente katalytisch aktiver Spezies erzeugt werden ($\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$),^[14] während im Fall von NaBH₄/I₂ ein Iodatomb zur Bildung von NaI verbraucht wird.^[16] Die Frage, inwieweit sich Bor und Iod der bisherigen Einwegkatalysatoren zurückgewinnen lassen, muss noch eingehend untersucht werden.
- [20] Eine vor kurzem erschienene Arbeit beschreibt die Umwandlung von Anthrazit in ein pechähnliches Material durch eine Hydrierung (6.89 MPa H₂) in Gegenwart von H-Donor-Lösungsmitteln (Tetralin, 9,10-Dihydroanthracen) und Molybdän-Katalysatoren bei 300–400°C, wobei allerdings keine Hydrierung zu aliphatischen Strukturen stattfindet: J. M. Andrésen, Y. Zhang, C. E. Burgess, H. H. Schobert, *Fuel Process. Technol.* **2004**, 85, 1361–1372.
- [21] a) K. H. van Heek, B. O. Strobel, W. Wanzl, *Fuel* **1994**, 73, 1135–1143; b) P. Redlich, W. R. Jackson, F. P. Larkins, *Fuel* **1985**, 64, 1383–1390.
- [22] Es ist allgemeine Praxis, die Produkte derartiger Versuche zur Kohleverflüssigung durch die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln (Lösungsmittelfraktionierung) zu charakterisieren: R. K. Hessley, J. W. Reasoner, J. T. Tiley, *Coal Science, An Introduction to Chemistry, Technology, and Utilization*, Wiley, New York, **1986**, S. 98–105. Siehe auch Lit. [1, 14e,f].
- [23] a) D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 854–855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 878–879; b) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1786–1801; c) J. F. Hartwig, C. N. Muhoro, *Organometallics* **2000**, 19, 30–38; d) C. M. Vogels, S. A. Westcott, *Curr. Org. Chem.* **2005**, 9, 687–699, zit. Lit.
- [24] a) H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, 287, 1995–1997; b) J.-Y. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, R. E. Maleczka, Jr., M. R. Smith III, *Science* **2002**, 295, 305–308; c) T. Ishiyama, J. Takagi, J. F. Hartwig, N. Miayaura, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3182–3184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3056–3058; d) T. Ishiyama, N. Miayaura, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 3–11; e) D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, R. N. Perutz, *Chem. Commun.* **2005**, 2172–2174, zit. Lit.