

TITLE PAGE

**27. Über das Verhalten der Gefügebestandteile
von Steinkohle bei der Extraktion,
Hydrierung, Verkokung, Verschwelung, und
Oxydation.**

**On the behavior of the different
components of coal under extraction,
hydrogenation, coking, and distillation.**

Frame Nos. 124 - 133

Über das Verhalten der Gefügebestandteile von
Steinkohle bei der Extraktion, Hydrisierung, Ver-
kokung, Verschwelung und Oxidation.

(Auszug aus einigen früheren Arbeiten aus dem K. W. I. für
Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr)

Zusammenfassung:

1.) Die Mattkohle aus einer Ruhrfettkohle gibt bei der
drucklosen Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln 60-70 %
der Extraktmenge, die aus der Glanzkohle derselben Kohle extrahier-
bar ist. Bei der Benzoldruckextraktion sind die Unterschiede gerin-
ger (90 %).

2.) Bei der Hydrisierung unter sehr milden Bedingungen
(215°C, 180 atm H₂) wurde Mattkohle zu 10 %, Glanzkohle zu 15,8 %
in benzollösliche Produkte übergeführt.

3.) Mattkohle hat ein sehr geringes, Glanzkohle ein sehr
starkes Blähvermögen. Durch Summs von Mattkohle zur Glanzkohle
wird das Blähvermögen wesentlich stärker herabgesetzt als der
Mischungsregel entspricht.

4.) Das verschiedene Verhalten von Glanz- und Mattkohle
bei der Verkokung und Verschwelung wird im wesentlichen durch die
unlösliche Restkohle bestimmt, während das lösliche Bitumen von
Glanz- und Mattkohle ähnliche Verkokungseigenschaften bewirkt.

5.) Glanzkohle wird schneller oxydiert als Mattkohle, und
sie nimmt auch mehr Sauerstoff auf als Mattkohle.

Die meisten Versuche wurden mit einer Ruhrfettkohle der Seche Matthias Stinnes ausgeführt, die folgende Zusammensetzung hatte:

<u>Elementaranalyse:</u>	<u>Analyse</u> <u>Mülheim</u>	<u>Im Vergleich:</u> <u>Stinnes-Kohle</u> <u>K 1068</u> <u>Analysen Ia</u>	
% Flüchtige	-	29,16	29,91
% C	85,84	87,70	87,12
% H	4,65	5,16	5,29
% O	7,95	3,80	4,85
% N	-	2,55	1,81
% S	-	1,05	0,95

1.) Extraktion¹⁾

Für die Extraktion wurden die Kohleproben jeweils in einer Vakuumbügelmühle μ -fein gemahlen und beim Siedepunkt der Lösungsmittel extrahiert.

Extraktion der Gefügebestandteile.

Aus Ruhrfettkohle von Seche Matthias Stinnes wurden Proben der Gefügebestandteile von Hand ausgeklaut. Die petrographische Zusammensetzung der drei Proben ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

<u>Probe</u>	<u>Glanzkohle</u> %	<u>Mattkohle</u> %	<u>Faserkohle</u> %	<u>Zerge</u> %
Glanzkohle	92	4	2,5	1,5
Mattkohle	18	80	2	-
Faserkohle	15	5	75	9

Die zur μ -Feinheit gemahlene Gefügebestandteile ergeben bei der Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln folgende Werte:

Lösungsmittel	Streifen- kohle	Glanz- kohle	Matt- kohle	Faser- kohle
1) Trichloräthylen	10,6	22,1	7,5	2,9
2) Benzol	8,1	8,2	4,8	2,5
3) Benzol unter Druck	6,9	9,3	8,6	-
4) Schwefelkohlen- stoff	7,5	9,0	6,3	3,2
5) Benzol nach 4.	2,0	0,3	-	2,4
6) Summe von 4. u. 5.	9,5	9,3	6,3	4,6

Diese Zahlen lassen erkennen, dass die Extraktausbeuten unabhängig von Lösungsmittel von der Glanzkohle über die Mattkohle zur Faserkohle abnehmen.

2) Hydrierung.²⁾

Die μ -fein gemahlene Kohlenproben wurden in Gegenwart eines Nolydänkcontactes in Benzol suspendiert in einem Schüttel- autoklaven unter Wasserstoffdruck auf Temperaturen unterhalb des Zersetzungspunktes der Kohle erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann unter Normaldruck mit Benzol extrahiert. Es gelingt auf diese Weise, bei genügend langer Hydrierdauer bei Temperaturen zwischen 200 bis 225°C die Steinkohle zum größten Teil in benzollösliche Produkte überzuführen.

Glanzkohle und Mattkohle (aus der Stinneskohle ausgeklaut) wurden in dieser Weise der Hydrierung unterworfen, und zwar je 96 Stunden bei 215°C und 180 at Wasserstoffdruck. Aus der Glanzkohle wurden unter diesen Bedingungen 15,8 %, aus der Mattkohle nur 10,0 % Extrakt erhalten.

3.) Verkokung und Verschmelzung 3).

Der Einfluss des Mischungsverhältnisses von Glanz- und Mattkohle auf das Blähvermögen der Kohle bei der Verkokung geht aus folgenden Zahlen hervor.

K o h l e	Mischungsverhältnis		Blähgrad nach Lambris gef.	Blähgrad berechnet	Faktor f = Ab- weichung v. d. Mi- schungs- regel
	% Glanz	% Matt			
Zeche Matthias Stinnes	100	0	1,0	1,0	1,0
M - Kohle	50	50	2,0	9,5	0,22
	60	40	4,5	11,0	0,41
	65	35	4,5	11,9	0,50
	70	30	6,5	12,8	0,52
	75	25	9,0	13,4	0,60
	80	20	9,5	13,6	0,72
	85	15	11,0	13,7	0,75
	100	-	17,2	-	-

Sämtliche Blähgrade von Mischungen aus Glanz- und Mattkohle liegen stark unterhalb der Werte, die der Mischungsregel entsprechen, und die in den Schaubildern auf den eingezeichneten Geraden liegen müssten. Die Abweichung von der Mischungsregel ist bei etwa gleichen Teilen Glanz- und Mattkohle am grössten. Man sieht auch, dass die in der ersten Mitteilung über M-Kohlen beobachtete Erscheinung, dass - fein gemahlene Streifenkohle weniger bläht als grobkörnige bei der Fettkohle der Zeche Matthias Stinnes deutlich vorhanden ist, bei einer anderen Fettkohle (Zeche Westfalen) dagegen nicht auftritt. Die Abweichung von der Mischungsregel lässt sich durch einen Faktor ausdrücken:

$$f = \frac{V_{\text{gefunden}}}{V_{\text{berechnet}}}$$

Hierin bedeutet V_{gefunden} das bei der L a m b r i s probe gefundene Koksvolumen und $V_{\text{berechnet}}$ das nach der Mischungsregel berechnete Koksvolumen $V_{\text{ber.}} = \frac{aV_{\text{Glanz}} + bV_{\text{Matt}}}{100}$, wobei a und b den

Prozentanteil der Mischung ausdrückt. Die Tatsache, dass schon ein geringer Zusatz von Mattkohle das Blähvermögen stärker herabgesetzt als der Mischungsregel entspricht, findet ihren Ausdruck darin, dass f stets kleiner als 1 ist.

Diese Erscheinung hat Ähnlichkeit mit der Schmelzpunkt-erniedrigung, die bei Mischung zweier Substanzen im allgemeinen eintritt. Die Verminderung des Blähvermögens dürfte darauf beruhen, dass in dem Temperaturgebiet, in dem bei reiner Glanzkohle die geblähte Schmelze erstarrt, ein Glanz-Mattkohlenmisch noch so weich ist, dass die Gasblasen platzen und infolgedessen ein weniger geblähter Koks gebildet wird.

Wird der Kohle das Bitumen durch Extraktion entzogen, so nimmt der Blähgrad der Kohle wie folgt ab:

Blähgrade von benzolextrahierter Fettkohle.

Extrahiertes Bitumen in Gew.-% der Kohle	Koksvolumen d. extrahierten Kohle nach Lambris in cem	Extrahiertes Bitumen in Gew. Proz. der Kohle	Koksvolumen d. extrahierten Kohle nach Lambris in cem
0	10,9	5,5	5,3
1,6	9,9	5,9	4,8
2,6	9,1	6,8	4,7
3,9	7,1	7,5	3,2
4,0	6,1	7,8	2,0
		8,5	1,5

Reine Glanzkohle verhält sich bei der Durchführung solcher Versuchsreihen ganz ähnlich wie Streifenkohle. Bei Mattkohle macht sich ein Nachlassen der Backfähigkeit erst stark bemerkbar, wenn mehr als etwa 3 % Bitumen extrahiert sind.

Wird der vollständig extrahierten Kohle das Bitumen wieder zugesetzt, so wird das Back- und Blähvermögen der Kohle wieder hergestellt.

Art der Kohle	Koksvolumen in cem nach L A M B R I G	
	Seehe Stinnes	Seehe Westfalen
Nicht extrahierte Glanskohle	12,8	12,7
Nicht extrahierte Mattkohle	1,8	2,6
Extrahierte Glanskohle + Bitumen aus Glanskohle	12,4	14,2
Extrahierte Glanskohle + Bitumen aus Mattkohle	9,1	11,6
Extrahierte Mattkohle + Bitumen aus Glanskohle	2,0	1,7
Extrahierte Mattkohle + Bitumen aus Mattkohle	2,0	2,4

Die Bitumina aus Glanskohle bewirkt etwas stärkeres Blähvermögen als Bitumen aus Mattkohle. Die Verkokungseigenschaften werden aber in wesentlichen durch die Eigenschaften durch der unlöslichen Restkohle bestimmt.

4) Oxydation. 4)

Zur Orientierung darüber, wie gross die Unterschiede in der Oxydierbarkeit verschiedener Gefügebestandteile einer Kohle sein können, wurden die folgenden Versuche mit ausgeklaufter Glanz- und Mattkohle der Seehe Mathias Stinnes ausgeführt.

Je 5 g Glanz- und Mattkohle, die in der Vakuumkugelmühle geschlen und wie alle in dieser Arbeit verwendeten Kohlenproben zum Schutze gegen Oxydation oder sonstige Veränderung an der Luft in Glasflaschen mit gut eingeschliffenen Glasstopfen aufbewahrt worden waren, wurden in einer Kristallisierschale in elektrischem Trockenschrank bei 110° an der Luft oxydiert. Im Laufe von sechs Wochen wurde alle zwei bis drei Tage das Gewicht der Kohlen auf der analytischen Waage bestimmt, und fünfmal wurden Proben von etwa 0,7 g zur Bestimmung der Heizwerte entnommen. Die Ergebnisse sind in den folgenden Zahlentafeln wiedergegeben.

Heizwerte oxydierter Glanzkohle und Mattkohle,
bezogen auf ursprüngliche (nicht oxydierte) Kohle.

Oxydationsdauer bei 110° in Tagen	M - Glanzkohle		M - Mattkohle	
	Heizwert in WE/g	%	Heizwert in WE/g	%
0	8437	100,0	8300	100,0
1,6	7775	92,0	7905	95,3
13,3	6870	81,5	7110	85,9
22,3	6740	79,8	6985	83,3
42,0	6650	78,9	6910	83,2

Gewichtsunnahme der Gefügebestandteile während der
Oxydation im Trockenschrank bezogen auf nicht oxy-
dierte Kohle.

Oxydationsdauer in Tagen	Gewichtsunnahme in % bei	
	M - Glanzkohle	M - Mattkohle
0 ^{x)}	0,00	0,00
0,6	1,20	0,80
1	1,60	1,20
1,6 ^{x)}	2,30	1,80
2,3	2,70	2,10
4,4	4,20	3,30
8,4	5,20	4,00
11,3	5,85	4,70
13,3 ^{x)}	5,70	4,75
15,3	6,10	5,00
17,3	6,10	4,97
20,3	6,20	5,10
22,3 ^{x)}	6,40	5,25
24,0	6,90	5,80
27,0	6,80	5,70
30,2	6,80	5,80
42,0 ^{x)}	7,20	6,05

x) Nach diesen Zeitabschnitten wurden Heizwert-
bestimmungen ausgeführt.

Man sieht aus diesen Zahlen, dass beide untersuchten Gefügebestandteile an der Luft bei 110° ebenso wie die oben erwähnte Streifenkohle beträchtliche Mengen Sauerstoff aufnehmen. Dabei erfahren die Kohlen starke Gewichtszunahmen, die nach 4 Tagen etwa 3 bis 4 Gew.-%, nach 40 Tagen etwa 6-7 % betragen. In Übereinstimmung mit älteren Beobachtungen an englischen Kohlen zeigte sich, dass Glanskohle schneller und mehr Sauerstoff aufnimmt als Matzkohle.

Entsprechend der starken Gewichtszunahme sinkt bei der Oxydation der Heizwert der Gefügebestandteile. Der Abfall des Heizwertes, bezogen auf den Heizwert der ursprünglichen, nicht oxydierten Kohle, erreicht bei Glanskohle in 42 Tagen 21 %, bei Matzkohle 17 %. Während der ganzen Versuchsdauer ist der Wert des in % ausgedrückter Heizwertverlustes immer etwa zwei- bis dreimal so gross wie die procentuale Gewichtszunahme der Kohle. Die in Heizwertabnahme und Gewichtszunahme zum Ausdruck kommende Oxydation geht zu Beginn schneller vor sich als im weiteren Verlauf. Sie ist auch nach Wochen noch nicht beendet.

ges. Peters

- 1) Brennstoffchemie 13, S. 364-370 (1932)
- 2) Brennstoffchemie 14, S. 181-184 (1933)
- 3) Brennstoffchemie 14, S. 449-450 (1933)
- 4) Angewandte Chemie 46, 498 (1933)

Spezialuntersuchung mit Gefügebestimmungsmitteln aus ein- und demselben
 Korb liegen nicht vor. Eine von Herrn Dr. Lehmann in einem
 Gefügebestimmungsmittel hergestellte Emulsion hat die folgende
 analytische Zusammensetzung:

	Klass- Istwert I	Klass- Istwert II	Klass- Istwert	Klass- Istwert
Wasser	2,45	3,79	5,77	25,21
Öl	57,12	57,92	56,24	56,79
W	3,26	3,23	4,16	4,78
O	6,32	5,89	6,62	6,69
W	0,96	0,98	0,82	0,95
W	0,84	0,92	0,97	1,00
W	0,98	0,96	1,11	1,10
W	4,24	4,23	4,94	4,25