

**114. Franz Fischer und W. Glud: Über eine neue zweckmäßige Art der Durchführung der Tieftemperatur-Verkokung.**

[Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.]

(Eingegangen am 18. Januar 1917.)

Man hat sich vielfach gewöhnt, den »Steinkohlenteer« als das eigentliche Erzeugnis der trocknen Destillation der Steinkohle zu betrachten. Diese Anschauung ist jedoch durchaus unrichtig. Die zuerst auftretenden Erzeugnisse der trocknen Destillation der Steinkohle sind ganz andere als der sogenannte Steinkohlenteer. Der gewöhnliche Steinkohlenteer ist im wesentlichen das Zersetzungsprodukt des ursprünglichen Kohlendestillates und wird erst durch weitere Überhitzung des letzteren erhalten. Die Arbeiten von Börnstein<sup>1)</sup>, Wheeler<sup>2)</sup> und Pictet<sup>3)</sup> lassen darüber keinen Zweifel.

Der gewöhnliche oder aromatische Teer ist charakterisiert durch seinen Gehalt an aromatischen Verbindungen. Insbesondere machen sich bemerkbar die schön krystallisierten Körper Naphthalin und Anthracen. Die Kohlè enthält, wie bekannt, kein vorgebildetes Naphthalin und Anthracen, und so beobachtet man, daß bei Destillation bei niedriger Temperatur gerade diese Körper in den Destillaten völlig fehlen.

Die typischen Bestandteile des bei niedriger Temperatur entstehenden Tieftemperaturteeres sind dagegen Naphthene, hochviscose Öle und festes Paraffin. Je nach dem Sauerstoffgehalt der Kohle wird auch ein hoher Gehalt an alkalilöslichen Verbindungen gefunden, die sich in allen Fraktionen finden und deren Menge je

<sup>1)</sup> B. 39, 1238 [1906]; Journ. f. Gasbel. 1906, 21. Juli, S. 627; 28. Juli, S. 648; 4. Aug., S. 667.

<sup>2)</sup> Wheeler und Mitarbeiter: Soc. 104, 131 und 140; 105, 2562 [1914]; vergl. auch die früheren Arbeiten: Soc. 97, 1917 [1910]; 99, 649 [1911]; 103, 1704, 1715 [1913].

<sup>3)</sup> B. 44, 2486 [1911]; 46, 3342 [1913]; 48, 927 [1915].

nach der Kohlensorte bis zu 50 % und darüber ansteigt. Eigenartigerweise ist Carbonsäure selbst in kaum nennenswerten Mengen beobachtet worden. Wenngleich die nähere Untersuchung dieses Teeres — soweit die Identifizierung einzelner chemischer Individuen gemeint ist — auch noch aussteht, so läßt sich doch schon heute mit Sicherheit soviel sagen, daß der Tieftemperaturteer dem Rohpetroleum ungleich viel näher steht als dem gewöhnlichen Steinkohlenteer, und eben dadurch bietet der Tieftemperaturteer auch ein erhöhtes praktisches Interesse.

Daß durch die verschiedene Ausführungsform der trocknen Destillation der Kohle so grundverschiedene Teere erhalten werden können, liegt, wenn man einigermaßen schnell arbeiten will, begründet in dem außerordentlich geringen Wärmeleitungsvermögen der Kohle. Denn ehe eine größere Kohlenmasse sich durchwärmt, sind bei raschem Anheizen von außen her die äußeren Teile schon stark überhitzt, so daß der aus dem Innern der Kohlenmasse herausdestillierende Tieftemperaturteer an den äußeren Teilen der Kohle oder an den Wänden des Gefäßes Zersetzung durch Überhitzung erleidet und aromatisiert wird.

In richtiger Erkenntnis der eben dargestellten Verhältnisse wurde bei den zahlreichen Arbeiten, die sich mit der Tieftemperatur-Verkokung beschäftigen, und in denen die Gewinnung der möglichst unzersetzten primären Destillationsprodukte der Kohle die Hauptsache war, durch sehr langsames Anheizen der Kohle Zeit gelassen, sich durchzuwärmen. Das Anheizen mußte um so langsamer geschehen, in je dickerer Schicht die Kohle zur Anwendung gelangte. Einigermaßen günstig lagen daher noch die Verhältnisse, wenn im Laboratoriumsmaßstab gearbeitet wurde, wo die Durchwärmung von kleineren Mengen von höchstens 1—2 kg ohne Rücksicht auf Zeit- und Wärmeverbrauch durchgeführt wurde. Aber auch da hat man als zweckmäßig gefunden, die Destillate rasch aus dem Destillationsgefäß zu entfernen und abzukühlen, um sie nicht unnötig lange der zu ihrer Destillation nötigen Temperatur auszusetzen. Das Einblasen von Wasserdampf oder die Anwendung des Vakuums waren dazu gegebene Wege.

Es sind also zwei Hauptgesichtspunkte, die berücksichtigt werden müssen, wenn man die primären Destillate der Kohle erhalten will nämlich vermeiden:

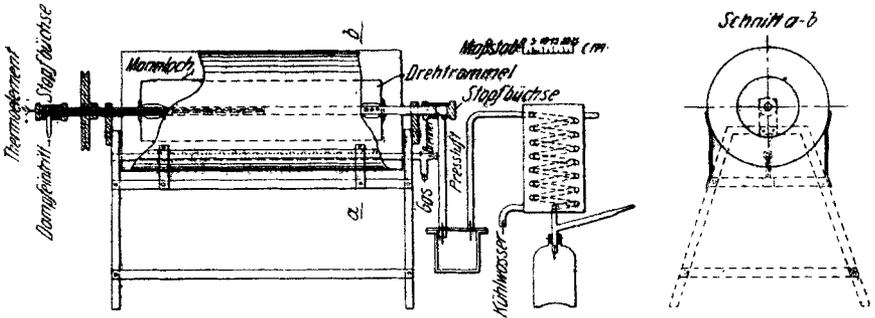
1. daß die aus der Kohle abdestillierenden Verbindungen nachträglich noch auf höhere Temperatur gebracht werden, als zu ihrer Verflüchtigung notwendig war, und
2. daß sie auf der zu ihrer Verflüchtigung nötig gewesenenen Temperatur unnötig lange verweilen.

Aus diesen beiden Gesichtspunkten entwickeln sich dann weiter die Forderungen an die Apparatur. Solange man nur mit ganz kleinen Mengen arbeitet und die Zeit gar keine Rolle spielt, liegt die Sache verhältnismäßig einfach. Sehr viel schwieriger aber wird die Lösung, wenn man größere Mengen Kohle und zwar rasch unter Gewinnung von Tieftemperaturteer destillieren muß, wie es sofort nötig ist, wenn man einigermaßen größere Mengen Teer erhalten will.

Die Erkenntnis, daß trotz Anwendung größerer Kohlenmengen die Schichtdicke der Kohle nur wenige Zentimeter betragen darf, kommt bereits in der Apparaturen-Anordnung des in England versuchten, aber wieder aufgegebenen Coalite-Verfahrens zur Anwendung. Aber auch dann, wenn man in feststehenden Destilliergefäßen in dünner Schicht destilliert, ist man mit der Destillationsgeschwindigkeit an das Wärmeleitvermögen der Kohlschicht gebunden. Wir haben deshalb den Gedanken der feststehenden Destillationsgefäße überhaupt verlassen und ein rotierendes, zylindrisches Eisengefäß verwendet, das um seine wagerecht angeordnete Längsachse drehbar ist und von unten geheizt wird. Die Kohle wurde fein zerkleinert in das Destillationsgefäß gegeben. Die durch die Eisenwand durchtretende Wärme sollte nun nur die direkt auf dem Eisen aufliegenden Kohlenteile erwärmen. Infolge der langsamen Drehung der Trommel wird die auf dem Eisen aufliegende Kohlschicht fortgesetzt gegen noch kältere Kohle ausgewechselt, so daß die Wärme nicht auf dem Wege der Wärmeleitung die Kohlschicht durchdringen muß, sondern die Kohle zwecks Erwärmung stetig auf mechanischem Wege an die wärmeabgebende Wand befördert wird. Für lokale Überhitzung einzelner Kohlenteilchen bleibt auf diese Weise keine Zeit. Ist die Temperatur bis zum Beginn der Teerentwicklung gestiegen, so zeigt sich ein neuer Vorteil dieser Arbeitsweise. Die im Entgasen begriffenen Kohlenteilchen werden immer, nachdem sie ihr neues Wärmequantum erhalten haben, wieder an die obere Seite der Kohlschicht im Innern der Trommel gebracht, von wo die Teerdämpfe in den großen, freien Raum der Trommel, ohne andere Kohlschichten durchwandern zu müssen, entweichen können. Das Fortschaffen der Teerdämpfe aus dem freien Raum der Trommel geschieht dann leicht dadurch, daß von einem hohlen Achsenende her Wasserdampf eingeblasen wird, während das Gemisch von Wasserdampf, Gas und Teerdampf die Trommel durch das andere hohle Achsenende in der Richtung zum Kühler verläßt. Die genauere Beschreibung des in umstehender Zeichnung ersichtlichen Apparates ist folgende<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Ein verbesserter Apparat ist inzwischen in den Ges. Abhdlgn. z. K. d. Kohle, Bd. 3, S. 253 [1918] beschrieben worden.

Zur Aufnahme der Kohle dient eine walzenförmige, aus 1.5 mm starkem Eisenblech durch Autogenschweißung hergestellte lange Trommel. Sie wird



durchzogen von einer hohlen Achse, die aber in der Mitte der Trommel absichtlich verstopft ist. Innerhalb der Trommel befinden sich am linken Ende der hohlen Achse Eintrittsöffnungen für Dampf und am rechten Ende entsprechend Austrittsöffnungen für den Dampf und die Destillationsprodukte. Der Eintritt des Dampfes in die hohle Achse wird ermöglicht durch eine Stopfbüchse, welche außerdem die Einführung eines Thermoelementes bis in die Mitte der Trommel innerhalb der Achse gestattet. Der Austritt von Dampf und Destillationsprodukten außerhalb der Trommel am rechten Ende der Achse geschieht ebenfalls unter Vermittlung einer Stopfbüchse mit Asbestdichtung. Von da gelangen die Dämpfe durch ein senkrecht abführendes Eisenrohr in einen durch daruntergestellte Dreibrenner heißgehaltenen Eisenpotf, in dem sich etwaiger Staub und etwas Pech ansammelt. Von dort treten die noch heißen Dämpfe in einen Schlangenkühler. Von seinem unteren Ende läuft das Teeröl in eine Auffangflasche, während eine seitliche Abzweigung das Entweichen des Gases nach außen gestattet. Zur Heizung der Trommel dient ein unter der Trommel entlangführendes, mit zahlreichen Löchern versehenes Brennerrohr, aus dem kleine Stichflammen die untere Kante der Trommel erhitzen. Das Brennerrohr wird mit Gas und Preßluft gespeist und gestattet weitgehende Temperaturregelung.

Würde man die Trommel nicht drehen, so würde sofort die untere Wand der Trommel glühend und die Kohle darin überhitzt werden. Infolge der Drehung der Trommel jedoch, die mit Hilfe eines Vorgeleges sich in der Minute drei und ein halbes Mal dreht, findet eine ganz gleichmäßige Erwärmung der Trommel und des in ihrem Innern sich langsam wälzenden Inhaltes statt. Um die Hitze zusammenzuhalten, ist die Trommel mit einem Gehäuse aus dünnem Blech umgeben, dessen oberer Teil abgehoben werden kann. Die durch das Mannloch einfüllbare Kohle kann gepulvert oder in Nußgröße angewendet werden. Die Einführung von 3—4 kg Dampf in die Trommel genügt in der Regel für einen Versuch. Eine besondere Überhitzung des Dampfes ist nicht erforderlich. Er erwärmt sich in der Trommel. Die am Thermoelement abgelesenen Temperaturen sind insbesondere im Anfang naturgemäß niedriger als an der Trommelwand. Die Teerbildung beginnt im all-

gemeinen, wenn das Thermoelement 350° zeigt, und ist praktisch beendet, wenn es 500° zeigt. Während die zuerst übergehenden Öle leichter sind als Wasser, sind die gegen Ende übergehenden spezifisch schwerer. Das Gemisch beider hat in der Regel ein spezifisches Gewicht, das um eine Spur höher ist als 1. Der Teer selbst stellt ein in dünner Schicht goldrotes Öl dar, das je nach der Kohlenart mehr oder weniger dickflüssig ist.

Die hier beschriebene Apparatur gestattet, bis zu 20 kg Kohle in der kurzen Zeit von 1—2 Stunden nach den Gesichtspunkten zu destillieren, die eingehalten werden müssen, um den wahren Tieftemperaturteer zu erhalten. Da je nach der Kohlensorte etwa 3—30 % Teer erhalten werden, so kann man schon in kurzer Zeit ganz erhebliche Mengen darstellen. Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß auch ganz große Apparate dieser Art gebaut und betrieben werden können, so daß sich damit die Möglichkeit eröffnet, ein hochinteressantes und technisch wertvolles Ausgangsmaterial zu beschaffen.

#### 115. W. Glud: Das Steinkohlenparaffin.

[Mitteilung a. d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Kohlenforschung, Mülheim a. Ruhr.]  
(Eingegangen am 4. April 1917.)

Daß Steinkohle ein als Paraffin angesprochenes Produkt zu liefern vermag, ist schon von den verschiedensten Forschern, die sich mit der Tieftemperatur-Verkokung der Kohle beschäftigt haben, beobachtet worden; erwähnt seien hier nur z. B. Börnstein<sup>1)</sup> und Wheeler. Eine genauere chemische Untersuchung ist bislang aber noch nicht durchgeführt worden, wohl aber sprechen Jones und Wheeler auf Grund einer Molekulargewichtsbestimmung und des Schmp. von 52.5—54° die Vermutung aus, daß es sich dabei wahrscheinlich um einen Kohlenwasserstoff mit etwa 26 oder 27 Kohlenstoffatomen handle<sup>2)</sup>.

Das Vorhandensein des Steinkohlen-Paraffins im Teer gibt sich sehr leicht zu erkennen. In der Regel scheidet sich das Paraffin aus den Teeren der Gasflammkohlen bereits sehr bald nach der Darstellung in feinen, weichen, in der ganzen Masse des Teeres verteilten Krystallschuppen aus. Die Teere aus Fettkohle zeigen diese Ausscheidung nicht in dem Maße.

Bei der Destillation der Teere, so wie sie von Franz Fischer und W. Glud<sup>3)</sup> beschrieben ist, sammelt sich das Paraffin in der

<sup>1)</sup> B. 39, 1238 [1906]; Journ. f. Gasbel. 1906, 627, 648, 667.

<sup>2)</sup> Soc. 105, 151 [1914]; vergl. auch Soc. 109, 713 [1916].

<sup>3)</sup> vgl. die voranstehende Arbeit.