

Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium der Borsig- und Kokswerke
G. m. b. H., Borsigwerk O/S.

Über die Entstehung und Zusammensetzung des Steinkohlenteers

Von **P. Damm**

(Eingegangen am 28. März 1935)

Der Steinkohlenteer galt bis um die Mitte des vorigen Jahrhunderts als äußerst unerwünschtes und lästiges Nebenprodukt der Steinkohlendestillation, mit dem man nichts Rechtes anzufangen wußte und dessen Beseitigung Unannehmlichkeiten und Kosten verursachte. Man lernte ihn nur allmählich und an einzelnen Orten als Heizmaterial schätzen. Andere Mengen dienten als Ersatz für Holzteer zum Anstreichen von Holz und zur Erzeugung von Dachpappe. In sehr vorsichtiger Weise und in bescheidenem Umfange wurde hier und da auch Teer destilliert. Einen größeren Handelswert erlangte er aber nicht, da alle diese Verfahren für die zur Verfügung stehenden und ständig anwachsenden Teermengen nur einen völlig ungenügenden Abfluß boten. Erst mit der Entdeckung der Anilinfarben im Jahre 1856, deren Ausgangsstoffe Benzol, Naphthalin und Anthrazen im Teer gefunden wurden, trat ein Umschwung ein. Aus dem lästigen Nebenerzeugnis wurde ein wertvoller Rohstoff, den man überall da, wo er auftrat, zu gewinnen suchte. Die Entwicklung der Teergewinnung in Deutschland geht aus folgenden Zahlen hervor:

1900 . . .	300 000 t
1910 . . .	822 000 t
1920 . . .	830 000 t
1930 . . .	1 209 115 t

Die höchste Erzeugung wurde im Jahre 1929 mit 1 425 306 t erreicht.

Mit der wachsenden wirtschaftlichen Bedeutung ging die wissenschaftliche Erforschung des Teeres Hand in Hand. Weit über 200 chemisch reine Verbindungen wurden bisher aus dem äußerst verwickelt zusammengesetzten Teer gewonnen, und mindestens ebenso groß ist die Zahl der Stoffe, über deren Zusammensetzung und chemischen Charakter man heute noch nichts weiß.

Der Steinkohlenteer entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, also bei ihrer Zersetzung durch Wärme unter Luftabschluß. Gewisse Teile der Kohle werden dabei flüchtig, der Hauptanteil bildet einen festen Rückstand, den Koks. Eine merkbare Zersetzung der Steinkohlen beginnt erst bei Temperaturen über 300° , sehr lebhaft wird sie im Temperaturbereich von 400 — 500° , während sie bei höheren Temperaturen langsam wieder abklingt. Man unterscheidet drei große Gruppen von Zersetzungserzeugnissen, nämlich Wasser, Teer und Gas. Die Hauptwasserbildung erfolgt zwischen 400 und 600° , die Teerbildung ist im wesentlichen bei 550° beendet, während die Gasbildung recht gleichmäßig bis 1000° verläuft. Will man die Zersetzungserzeugnisse in unveränderter Form erhalten, so müssen sie bei den Temperaturen, bei welchen sie entstehen, aus den Erhitzungsräumen abgeführt werden. Man bezeichnet diese Spaltstücke als primäre Zersetzungserzeugnisse und den primären Teer als Urteer. Die Menge der bei der Wärmezersetzung der Steinkohlen ausgebrachten Erzeugnisse schwankt, abhängig von den Eigenschaften der Kohlen, in sehr weiten Grenzen. So betragen z. B. die Urteerausbeuten:

bei Anthrazitkohlen . . .	1,5 %
„ Eßkohlen	3,0 %
„ Fettkohlen	5,0 %
„ Gaskohlen	8—10 %
und „ Gasflammkohlen . . .	10—14 %

Je nachdem, wie weit die Erhitzung der Steinkohlen bei der Wärmezersetzung getrieben wird, unterscheidet man:

Tieftemperaturverkokung oder Schwelung	bis 600°
Mitteltemperaturverkokung	600 — 800°
Hochtemperaturverkokung	800 — 1000°

Diese Temperaturgrenzen liegen selbstverständlich nicht starr fest, sondern können sich je nach Art der verwendeten

Kohlen oder den Betriebserfordernissen nach oben oder unten verschieben. Grundsätzlich unterscheiden sich diese drei Verfahren nur durch die Endtemperatur der Erhitzung.

Beschaffenheit und Menge des gewonnenen Teeres sind an sich von den Endtemperaturen der Verkokung unabhängig, da die Teerbildung bereits bei 550° beendet ist. Es gelingt jedoch nur im Laboratorium und bei wenigen mit bewegter Kohle arbeitenden Verfahren, den Teer wirklich in seiner ursprünglichen Beschaffenheit auszubringen. Bei allen im Großbetrieb ausgeführten Verfahren wird der Teer auf dem Wege von seiner Entstehungsstätte aus den Entgasungsräumen mehr oder minder stark überhitzt und dabei zersetzt. Erst in den letzten Jahren ist es gelungen, Klarheit über den Weg der Gase im Koksofen zu gewinnen und damit die Ursachen für Unterschiede in Ausbeuten und Eigenschaften der Teere zu finden. Sie hängen, außer von den Eigenschaften der zur Verkokung verwendeten Kohlen, in starkem Maße von den Verkokungsbedingungen ab.

Ehe auf den Verkokungsvorgang selbst eingegangen wird, muß vorausgeschickt werden, daß sich zur Herstellung von handelsüblichem Koks nur solche Kohlen eignen, die während des Erhitzens in einer bestimmten Temperaturzone erweichen. Nur Kohlen, die diese Eigenschaften besitzen, werden als Kokskohlen bezeichnet. Die Temperatur, bei welcher der Erweichungsvorgang einsetzt, liegt auch innerhalb der Klasse der Kokskohlen ganz verschieden hoch. Bei manchen Kohlen setzt die Erweichung bereits bei Temperaturen um 375° ein, bei anderen erst um 450° und darüber. Weitere Unterschiede bestehen in der Breite der Erweichungszone, also im Temperaturbereich vom Beginn der Erweichung an bis zur Wiederverfestigung der weichen Kohlenmassen. Zwischen diesen beiden Stufen des Verkokungsvorganges liegen Temperaturzonen von 25—125°. In der Erweichungszone geht die Umwandlung des Steinkohlengefüges in das Koksgefüge vor sich. Die Vorgänge, die sich in dieser Zone abspielen, sind nicht nur für die Beschaffenheit des ausgebrachten Koks, sondern auch für Art und Menge der Nebenerzeugnisse von ausschlaggebender Bedeutung. Die Erweichungszone fällt stets in den Temperaturbereich der Hauptteerbildung. Daraus ist vielfach der Schluß

gezogen worden, daß der Teer für die Koksbildung eine besondere Rolle spielt. Diese Ansicht ist falsch. Der Teer hat mit der Koksbildung überhaupt nichts zu tun. Wohl gehen Teer- und Koksbildung gemeinsam auf die Zersetzung des Steinkohlenbitumens zurück. Das Bindemittel für den Koks liefert jedoch der Zersetzungsrückstand des Bitumens, während der Teer das flüchtige Erzeugnis dieser Zersetzung ist.

In den letzten Jahren ist es gelungen, die Erweichungszone der Kohlen laboratoriumsmäßig scharf zu erfassen. Der Gedanke, die Erweichungszone zur Unterteilung des gesamten Entgasungsverlaufes beim Erhitzen der Steinkohlen zu benutzen, hat sich als außerordentlich fruchtbringend für die Kohlenchemie erwiesen. Man unterteilt den Entgasungsverlauf heute in Vorentgasung, Entgasung in der Erweichungszone und Nachentgasung. Jede dieser drei Zonen hat für die Koksbildung ihre besondere Bedeutung, und Menge und Art der in diesen Zonen abgespaltenen Zersetzungserzeugnisse lassen weitgehende Schlüsse auf das Verhalten der Steinkohlen bei der Verkokung zu. Bei der Verkokung im Großbetriebe werden diese Zonen stets durchlaufen, gleichgültig, ob es sich um Schwelung oder Hochtemperaturverkokung handelt.

Die Verkokung der Steinkohlen erfolgt in Vertikal- oder Horizontalkammern verschiedener Breite. Die Kammern werden mit Kohle gefüllt, die Erhitzung erfolgt von zwei Wandseiten her. Die an den Heizwänden liegende Kohle gelangt in kurzer Zeit auf ihre Erweichungstemperatur. Es bildet sich parallel zur Heizwand eine Zone geschmolzener Kohle, die allmählich von beiden Heizwänden her in das Innere der Kohlenfüllung wandert. Auf der den Heizwänden zugekehrten Seite dieser Zone verfestigt sich die weiche Kohle wieder, auf der inneren Seite gelangt neue Kohle zum Schmelzen. Diese wandernden Zonen bezeichnet man als plastische Zonen oder auch, aus früheren falschen Vorstellungen heraus, als Teernähte. Im Koksofen finden sich bald nach Beginn der Verkokung drei Zonen vor: 1. unveränderte Kohle zwischen den beiden plastischen Zonen, dann auf jeder Seite die plastische Zone selbst und zwischen den plastischen Zonen und den Heizwänden die Halbkoks- und Kokszonen. Mit fortschreitender Verkokung wird die Kohlenzone immer schmaler, gleichzeitig werden die

Kokszonen breiter. Sie wachsen in die Kammer hinein. Der eigentliche Verkokungsvorgang ist beendet, wenn die plastischen Zonen in der Mitte des Ofens zusammenstoßen. Jede dieser Zonen umfaßt bestimmte Temperaturbereiche: die Kohlenzone beispielsweise Temperaturen bis 400°, die Erweichungszonen Temperaturen von 400—500° und die Koks- und Halbkokszonen Temperaturen von 500—1000°. An diese Temperaturen gebunden verläuft auch die Entgasung, und zwar die Vorentgasung in der Kohlenzone, die Hauptentgasung in der Erweichungszone und die Nachentgasung in der Kokszone.

Welchen Weg nehmen nun diese Gase, um aus der Kammer zu gelangen? Die Frage war lange Zeit hindurch strittig. Heute steht fest, daß die plastischen Zonen scharf abgegrenzte Wegscheidungen für die Zersetzungsgase bilden. Alles, was an Zersetzungserzeugnissen bis zur Erweichung der Kohlen entsteht, muß seinen Weg in das Innere des Kammerbesatzes nehmen (Innengase), weil die plastischen Zonen den Weg zu den Heizwänden hin abriegeln. Alles, was nach Wiederverfestigung der weichen Kohlenmassen gebildet wird, muß zu den Heizwänden wandern (Außengase), weil der Weg in das Innere ebenfalls durch die plastischen Zonen abgesperrt wird. Die in der plastischen Zone selbst gebildeten Spaltstücke strömen zum überwiegenden Teil in das Innere des Besatzes, weil die Gasundurchlässigkeit der plastischen Zone kurz vor der Wiederverfestigung der Kohlen, also an der Grenze zur Halbkokszone, am ausgeprägtesten ist. Im Koksofen gibt es demnach zwei klar abgegrenzte Gaswege, den Weg von der plastischen Zone durch das kühle Besatzinnere zum Gassammelraum und den Weg von der plastischen Zone durch den glühenden Koks an den Heizwänden entlang zum Gassammelraum. Die nach innen strömenden Gase gelangen in kühlere Zonen und erleiden deshalb keinerlei Veränderung, während die nach außen zu den Heizwänden wandernden Spaltstücke überhitzt und zersetzt werden. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß es für Menge und Art des ausgebrachten Teeres von ausschlaggebender Bedeutung ist, welchen Temperaturbereich die plastische Zone umfaßt. Erfolgt die Abriegelung des Gasweges bei hohen Temperaturen, so geht viel Teer in das Innere des Besatzes und bleibt zunächst vor weiterer Zersetzung verschont, erfolgt

sie bei niedrigen Temperaturen, so ist dieser Teeranteil klein, die Hauptmenge geht zu den Heizwänden und fällt der Zersetzung anheim. So ergibt sich ohne weiteres eine Erklärung für die Tatsache, daß westfälische Kohlen mit etwa 5% Urteer und oberschlesische Kohlen mit 12% Urteer nahezu gleich hohe Ausbeuten an Hochtemperaturteer geben. Bei westfälischen Kohlen tritt die Wiederverfestigung bei Temperaturen zwischen 450 und 500° ein. Die Hauptmenge des primär gebildeten Urteeres wandert in das Innere des Besatzes und bleibt vor Zersetzung bewahrt. Aus 5% Urteer entstehen 3,5% Hochtemperaturteer. Oberschlesische Kohlen verfestigen sich bei 420° bis 430°, der größte Teil des primär gebildeten Urteeres strömt deshalb zu den Heizwänden und unterliegt einer starken Zersetzung. Von 12% Urteer bleiben nur 4% Hochtemperaturteer.

Die Steinkohle selbst ist also mit zwei kennzeichnenden Eigenschaften an der Teerbildung beteiligt:

1. mit der Höhe der Urteerausbeute an sich und 2. mit der Temperaturlage der Erweichungszone im Entgasungsverlauf.

Weitere Einflüsse ergeben sich aus den Verkokungsbedingungen, vor allem aus der Verkokungstemperatur. Je höher die Temperatur der Heizwände und damit auch die Temperatur des an den Heizwänden liegenden Koks ist, desto stärker ist die Zersetzung des Gasstromes, der seinen Weg zu den Heizwänden hin nehmen muß. Das erkennt man besonders deutlich an den Ausbringezahlen für Schwelung, Mittel- und Hochtemperaturverkokung einer oberschlesischen Kohle.

Art der Verkokung Verkokungsendtemp.	Schwelung 600°	Mitteltemperatur 800°	Hochtemperatur 1000°
Koks %	80,0	75,0	72,0
Teer %	10,0	7,0	4,0
Gas cbm	120	200	330

Das Abfallen der Teerausbeuten von der Schwelung zur Hochtemperaturverkokung hin ist ausschließlich eine Folge der ansteigenden Temperaturen, also der zunehmenden Zersetzung der Außengase. Die Spanne zwischen Urteerausbeuten und Hochtemperatúrausbeuten ist um so größer, je höher der Anteil der Außengase bei den einzelnen Kohlen ist.

Der Einfluß der Temperaturen macht sich nun nicht nur auf dem Wege der Zersetzungsgase zum Gassammelraum geltend, sondern er setzt sich in diesem noch weiter fort. Der Gassammelraum liegt unmittelbar über der Kohlenfüllung der Kammern und wird von den Heizwänden noch mehr oder minder stark beheizt. Im Gassammelraum vereinigen sich Innen- und Außengase. Die kühlen Innengase werden durch die heißen Außengase überhitzt und fallen nun ebenfalls einer gewissen Zersetzung anheim. Die Außengase werden durch den gleichen Vorgang abgekühlt und die Zersetzung tritt zunächst zurück. Sie kann jedoch auch im Gesamtgas weiter fortschreiten, wenn der Gassammelraum groß, die Gasgeschwindigkeiten gering und die Temperaturen gleichzeitig hoch sind. Temperaturen und Gasgeschwindigkeiten im Gassammelraum kann man in gewissen Grenzen regeln. Dadurch hat man es in der Hand, die Zersetzungsvorgänge in dieser letzten Stufe zu beeinflussen. Das ist allerdings auch die einzige Möglichkeit, denn an die Verkokungstemperaturen ist man durch das Verfahren gebunden, und die gegebenen Eigenschaften der Kohlen kann man nicht ändern.

Während die Ausbeute an Urteer ausschließlich von den Kohleneigenschaften abhängt, spielen für Menge und Zusammensetzung des Mittel- und Hochtemperaturteeres Zersetzungsvorgänge während der Verkokung eine ausschlaggebende Rolle. Urteere bestehen bis zu 50% aus Phenolen oder sauren Ölen, den Rest bilden, abgesehen von geringen Mengen Basen, neutrale Öle der verschiedensten Art. Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe fehlen im Urteer fast vollständig. Sie sind ausgesprochene Erzeugnisse der sekundären Zersetzung. Benzol, Naphthalin, Anthracen und ihre Homologen sind besonders kennzeichnende Bestandteile des Hochtemperaturteeres. Die sauren Öle des Urteeres verschwinden durch Zersetzung bis auf wenige Prozente. Paraffine, die in den höher siedenden Fraktionen des Urteeres in beträchtlichen Mengen enthalten sind, werden fast restlos abgebaut. Reiner Urteer ist nahezu pechfrei; durch sekundäre Zersetzung steigt der Pechgehalt im Hochtemperaturteer bis auf 70% und darüber an. Mit zunehmender Zersetzung wächst der Gehalt des Teeres an Anfangsgliedern der aromatischen Reihe. Die homologen Benzole

werden zu Benzol abgebaut, die homologen Phenole zu Krystallcarbolsäure. Hohe Gehalte an Naphthalin sind stets ein Merkmal für weit fortgeschrittene Zersetzung. Diese Umbildungen bei der Zersetzung des Urteeres sind teils erwünscht, teils unerwünscht. Erwünscht ist die Bildung von Benzolkohlenwasserstoffen und Phenol, unerwünscht ist die Bildung von großen Mengen Pech und Naphthalin. Weitere Zersetzungserzeugnisse des Urteeres sind Kohlenstoff, der sich in Graphithäuten auf dem Koks abscheidet, und Gas. Wissenschaftliche Forschungen über den Weg der Gase im Koksofen haben heute bereits insofern zu Erfolgen geführt, als man es in der Hand hat, die Zersetzung im Gassammelraum zu beeinflussen. Sie kann in mildere Bahnen gelenkt werden, wenn sie unerwünscht stark ist, sie kann aber auch begünstigt werden, wenn die Aromatisierung noch nicht weit genug fortgeschritten ist.

Der bedeutendste Erfolg, den wissenschaftliche Untersuchungen auf diesem Gebiet gebracht haben, ist zweifellos die getrennte Absaugung der Innen- und Außengase. Man verhindert dadurch die sekundäre Zersetzung der Innengase und gewinnt einen Teer, der dem Urteer nahesteht. Die Ergebnisse des praktischen Betriebes bilden eine wertvolle Bestätigung für die heutigen Anschauungen über den Weg der Gase im Koksofen und über die Bildung des Steinkohlenteeres.