

Über destillationslose Zerlegung von Braunkohlenteeren. I

VON ERICH GUNDERMANN

Inhaltsübersicht

Nach Nennung der Kennzahlen der verwendeten Braunkohlen-Hochtemperaturteere werden zunächst Versuche mit Benzin als selektives Lösungsmittel beschrieben. Den Hauptteil bilden Versuche, bei denen die Zerlegung mit Methanol erfolgte. Die hierbei gewonnenen Raffinate und Extrakte werden charakterisiert, und ihr Gehalt an asphaltartigen Stoffen und sauren Anteilen wird bekanntgegeben. Schließlich wird die Zusammensetzung einiger Raffinate, wie sie durch Behandlung mit Bleicherde und durch Chromatographie über Kieselgel ermittelt wurde, aufgeführt.

1. Einleitung

Die Tatsache, daß selbst bei schonender Destillation Veränderungen des Teers auftreten, veranlaßte vor mehr als 30 Jahren v. WALTHER, STEINBRECHER und BIELENBERG¹⁾, eine Methode zur Aufarbeitung von Bk-Teer ohne Destillation zu entwickeln, die sich in die Abscheidung der asphaltartigen Stoffe mittels Normalbenzin, die Extraktion der sauren Anteile mittels 10proz. Natronlauge und die Ausfällung des Paraffins aus Acetonlösung bei -10°C gliedert.

In der Technik ist man schon seit langem bestrebt, die destillative Zerlegung der Teere durch Arbeitsweisen, die mit selektiven Lösungsmitteln arbeiten, zu ersetzen. Bekannt ist das GRAEFESCHE Alkoholwaschverfahren, das Verfahren von SEIDENSCHNUR, das mit einem Gemisch von Benzol-Alkohol arbeitet, und das ERDMANNSCHE Azetonverfahren²⁾. Einem ausführlichen Bericht von TERRES ist zu entnehmen, daß sich die Edeleanu-Gesellschaft, deren SO_2 -Verfahren seit 50 Jahren zur Abtrennung von ungesättigten und aromatischen Verbindungen aus Erdölprodukten verwendet wird, über 25 Lösungsmittel und Lösungsmittelgruppen, die sich für die Extraktion, Entparaffinierung und Ent-

¹⁾ R. v. WALTHER, H. STEINBRECHER u. W. BIELENBERG, Das Braunkohlenarchiv, Heft 8 (1924).

²⁾ A. LISSNER u. A. THAU, Die Chemie der Braunkohle, 3. Aufl., Halle 1953, S. 131 f.

asphaltierung eignen, hat patentieren lassen³⁾). DIERICHS hat über das von ihm zusammen mit der Lurgi-GmbH. in Frankfurt/Main entwickelte Metasolvanverfahren berichtet, bei dem 70proz. Methanol zur selektiven Extraktion der Phenole aus Teerölfractionen verwendet wird⁴⁾.

Es liegen in der Literatur eine Anzahl allgemeiner Veröffentlichungen über die Zerlegung von Erdölprodukten und Teeren mit selektiven Lösungsmitteln vor. Dagegen gibt es nur verhältnismäßig wenige Arbeiten, die spezielle Angaben über die Wirkung der wichtigsten Selektivlösungsmittel auf Teere enthalten. Es erschien daher von Interesse, diese für die Entwicklung sowohl neuer analytischer Methoden als auch technischer Verfahren gleich wichtige Frage zu bearbeiten.

2. Die für die Versuche verwendeten Braunkohlenteere

Für die Versuche wurden Teere verwendet, die bei der Hochtemperatur-Verkokung nach BILKENROTH und RAMMLER aus ostelbischen Kohlen gewonnen waren. Die Kennzahlen dieser Teere, die gegenüber Bk-Schwelteeren durch einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Normalbenzinunlöslichem bzw. Heptanunlöslichem (Asphalt) und sauren Anteilen auf fallen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1
Kennzahlen der verwendeten Teere

	I.	II.
Spez. Gewicht d ₂₀	1,004	1,005
Tropfpunkt (Ubbelohde) ° C	44,8	—
Erst.-Punkt (roll. Therm.) ° C	—	46,0
Normalbenzinunlös. (Asphalt) %	13,9	11,5
Heptanunlös. (Asphalt) %	—	12,6
Saure Anteile (gravimetrisch) %	20,6	14,5
Elementar-Analyse C %	—	82,52
H %	—	9,94
S %	—	0,40
N %	—	0,77
O %	—	5,33

3. Versuche mit Benzin

Das für die Versuche verwendete Benzin hatte eine Dichte von $d_{20} = 0,6801$, einen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,3873$ und siedete zwischen 60 und 70° C.

³⁾ E. TERRES, Die Zerlegung von Schwelteeren aus Braunkohle und Ölschiefer mit selektiven Lösungsmitteln, Sonderdruck, Halle (Saale) 1942.

⁴⁾ A. DIERICHS, Chem. Techn. **2**, 79 (1950).

Der Teer I wurde im Verhältnis 1:1 bei etwa 40° C mit dem Benzin verrührt und die homogene Lösung dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Hierbei bildeten sich 3 Phasen:

- a) ein löslicher Teil,
- b) ein in der Lösung schwimmender paraffinischer Teil,
- c) ein abgesetzter harzartiger Teil.

Teil a und b wurden vorsichtig abgegossen und mit Vakuum filtriert. Das auf dem Filter abgesetzte Paraffin wurde mit etwas Benzin ausgewaschen, gut trocken gesaugt, in eine gewogene Schale gebracht, die Lösungsmittelreste bei 100° C im Trockenschrank verjagt und das Paraffin gewogen. Aus dem Filtrat wurde das Benzin abdestilliert und die Menge nach Austreiben der letzten Benzinreste bei 100° C ebenfalls bestimmt. Der harzartige abgesetzte Teil c, der in Benzol nur teilweise, in Aceton dagegen vollständig löslich war, wurde mit Aceton in eine gewogene Schale gespült, das Aceton abgedampft und die Substanz gewogen. Auf diese Weise wurden erhalten:

aus a)	76 % Weichparaffin,	$d_4^{20} = 0,9894$,	Tropfpunkt = 34,8° C
aus b)	8,3 % Hartparaffin,	$d_4^{20} = 1,041$,	Tropfpunkt = 64,5° C
aus c)	12,0 % Harze,	$d_4^{20} = 1,130$,	Tropfpunkt = 47,2° C
zusammen 96,3% auf eingesetzten Teer (3,7% Verlust).			

Eine saubere Trennung der 3 Phasen war sehr schwierig. Besondere Schwierigkeiten machte es, b und c einwandfrei voneinander zu trennen. Die Substanz c) war daher noch mit Paraffin verunreinigt, worauf ihr verhältnismäßig hoher Tropfpunkt zurückzuführen ist.

Es wurden nun weitere Versuche mit steigenden Benzinmengen ausgeführt, die ebenfalls die Bildung von 3 Phasen zeigten. Allerdings wurde die Menge des löslichen Teils (a) von Versuch zu Versuch größer. Bei einem Verhältnis von Teer zu Benzin = 1:10 schied sich die Lösung schließlich in 2 Phasen, einen löslichen Teil (86,3% mit einem Tropfpunkt von 44,8° C) und einen abgesetzten harzartigen Teil (14,3% mit einem Tropfpunkt von 20,4° C).

4. Versuche mit Methanol

Die gute Selektivität des Methanols für Phenole veranlaßte, mehrere Versuche mit diesem Lösungsmittel durchzuführen. Bei den Versuchen wurde der Teer bei 40° C unter Rühren in dem Methanol gelöst, die Lösung auf 20° C abgekühlt, das ausgeschiedene Paraffin auf einem BÜCHNER-Trichter abgesaugt und mit Methanol ausgewaschen. Das anhaftende Lösungsmittel wurde dann im Trockenschrank bei etwa 60° C ausge-

trieben. Aus dem Filtrat wurde das Methanol abdestilliert, und die letzten Reste wurden ebenfalls im Trockenschrank verjagt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2
Zerlegung von Braunkohlenteeren mit Methanol

Vers. Nr.	Verwendeter Teer	Verhältnis Teer—Methanol	Methanolunlös. (Raffinat)		Methanollösliches (Extrakt)		Insgesamt % a. Teer	Verlust % a. Teer
			% a. Teer	Tropf-pkt. °C	% a. Teer	Tropf-pkt. °C		
1	I	1:2	39,2	50,2	58,3	10,1	97,5	—2,5
2	II	1:2	45,6	52,0	50,6	flüssig	96,2	—3,8
3	II	1:4	42,4	54,7	58,2	13,0	100,6	+0,6
4	II	1:10	34,1	57,0	62,8	17,0	96,9	—3,1

Bei einem weiteren Versuch (Nr. 5) wurde der Teer II mit Methanol im Verhältnis 1:3 zerlegt und das Unlösliche anschließend noch zweimal mit Methanol behandelt. Auf diese Weise wurden schließlich erhalten:

30,9% Methanolunlösliches (Raffinat) (Tropfpunkt: 57,0° C),
66,2% Methanollösliches (Extrakt).

Um zu kontrollieren, in welchem Maße asphaltartige und saure Anteile in das Raffinat gegangen waren, wurden in den Raffinaten von Versuch 1 und 3 das Normalbenzinunlösliche und die sauren Anteile sowie in dem Extrakt von Versuch 1 die sauren Anteile quantitativ bestimmt (Tabelle 3).

Tabelle 3
Asphaltartige und saure Anteile im Raffinat und Extrakt

Vers. Nr.	d_4^{20}	Raffinat (Methanolunlösliches)					d_4^{20}	Extrakt (Methanollösliches)		
		Tropf-punkt °C	Normalbenzin-unlösliches		Saure Anteile			Tropf-punkt °C	Saure Anteile	
			%	% a. Teer	%	% a. Teer			%	% a. Teer
1	0,9334	50,2	3,4	1,33	2,74	1,06	1,066	10,1	31,5	18,4
3	0,9339	54,7	2,6	1,10	0,33	0,14	1,064	13,0	nicht	bestimmt

Bereits die in den Raffinaten gefallenen und in den Extrakten gestiegenen Dichten zeigen die gute Selektivität des Methanols. Bei beiden Versuchen gingen nur etwa 10% der normalbenzinunlöslichen (asphaltartigen) Stoffe in das Raffinat. Von den sauren Anteilen fanden sich bei Versuch 1 etwa 5%, bei Versuch 3 nur etwa 1% der im Teer

enthaltenen Mengen in den Raffinaten. Im Extrakt von Versuch 3 wurden etwa 90% der mit dem Teer eingebrachten sauren Anteile wiedergefunden. Die verlorengegangenen 5% sind auf die Ungenauigkeit der üblichen Kreosotbestimmungsmethoden zurückzuführen.

4.1. Die Raffinate

20 g Raffinat von Versuch 1 wurden warm in 150 ml Benzin (50/60°C) gelöst, auf 20°C abgekühlt, mit 100 g Bleicherde „Montana 55“ (VEB Bleicherwerk Tannenberg in Staßfurt) 5 Min. geschüttelt und über Filter 388 mittel (VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag) mit Vakuum filtriert. Die Bleicherde wurde so lange mit Benzin nachgewaschen, bis die Waschlösung ungefärbt ablief, und das Gesamtfiltrat wurde dann ohne Vakuum nachfiltriert. Das Benzin wurde abdestilliert, und aus dem Rückstand wurden die Benzinreste im Trockenschrank zunächst bei 60° und anschließend kurze Zeit bei 105°C verjagt. Auf diese Weise wurden 11,694 g = 58,5% bzw. 22,9% a. Teer einer orangefarbenen, ozokeritartigen Substanz gewonnen (Ep. = 39,0°, $n_D^{90} = 1,4736$), aus der durch Harnstoffbehandlung nach der Methode von SCHLIEF⁵⁾ 42,1% bzw. 9,65% a. Teer gelblich-weißes Paraffin (Ep. = 49,0°, $n_D^{90} = 1,4243$) isoliert wurde. Der hierbei nicht addierte Teil war ölarzig ($n_D^{90} = 1,5161$). Das Paraffin hatte einen Summenwert nach GROSS und GRODDE⁶⁾ von 12,4. Es bestand also zu etwa 90% aus n-Paraffinen.

20 g des Raffinats von Versuch 3 wurden analog der Paraffin-Bestimmungsmethode nach ERDMANN in der 15fachen Menge Aceton warm gelöst und zunächst auf +20°C abgekühlt, wobei sich 37,22% bzw. 15,78% a. Teer dunkles Hartparaffin (Ep. = 60°C) ausschied. Aus dem Filtrat hiervon schied sich beim Abkühlen auf -21°C weitere 21,27% = 9,02% a. Teer dunkles Weichparaffin (Ep. = 42°C) aus. Insgesamt wurden also nach dieser Methode 58,5% a. Raffinat bzw. 24,8% a. Teer rohes Paraffin gefunden.

30 g des Raffinats von Versuch 3 wurden in 250 ml Benzin warm gelöst, bei 20°C mit 150 g Bleicherde geschüttelt und wie oben weiterbehandelt. Die Bleicherde wurde, ohne sie zu trocknen, nacheinander im Soxhlet mit Benzin, Benzol und Aceton extrahiert, und die extrahierten Substanzen wurden durch Abdestillieren der Extraktionsmittel gewonnen. Mengen und Kennwerte der Fraktionen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Fraktion 1 von der vorgenannten Zerlegung wurde zweimal nacheinander mit Harnstoff behandelt. So wurden 24,6% auf Raffinat bzw.

⁵⁾ H. SCHLIEF, Chem. Techn. **6**, 456 (1954).

⁶⁾ H. GROSS u. K. H. GRODDE, Öl und Kohle **38**, 419 (1942).

Tabelle 4
Zerlegung des Raffinats von Versuch 3 mittels Bleicherde

Frakt. Nr.	Aus Bleicherde extrahiert mit	Gewonnene Substanz			Beschaffenheit der Substanz	Ep. °C	Tropfpunkt °C	n _D ⁹⁰	d ₄ ²⁰	Bayerische Probe
		g	%	% a. Teer						
1	—	17,906	59,7	25,3	Gelbrötl. ozokeritartig	40,0	—	1,4696	—	pos.
2	Benzin	5,965	19,9	8,43	Braun, wachstartig	62,0	—	1,4752	—	pos.
3	Benzol	1,696	5,65	2,40	Braun, wachstartig	71,0	—	—	1,005	pos.
4	Aceton	3,727	12,42	5,27	Schwarzbraun, hart spröde	—	145	—	1,149	pos.
	Zusammen	29,29	97,6	41,4						

10,44% auf Teer eines fast weißen Paraffins (Ep. = 52° C, n_D⁹⁰ = 1,4282, Summenwert = 12,7) isoliert. Die nicht addierten Anteile waren dunkelgelbe Öle, die in der Wärme mineralölartig rochen und ungesättigte Verbindungen enthielten (Tropfp. = -2° C, n_D⁹⁰ = 1,5212 und Tropfp. = +15° C, n_D⁹⁰ = 1,4799). Aus Fraktion 2 ließen sich mit Harnstoff keine n-Paraffine abtrennen. Man kann daher vermuten, daß diese verhältnismäßig harte Substanz, ebenso wie die Substanz von Fraktion 3, überwiegend wachstartiger Natur ist. Der letztgenannte Stoff war in Isopropylalkohol vollständig löslich. Schon dadurch dokumentierte er sich als montanwachstartiger Körper. Die Wachstanteile des Montanwachses sind bekanntlich in Isopropylalkohol löslich⁷⁾, während Hartparaffine in diesem Lösungsmittel fast unlöslich sind. Fraktion 4 war ein in flüssigem Zustande zähflüssiges, also harzartiges Produkt, das in Äther zu einem wesentlichen Teil, in Aceton vollständig löslich war.

Weitere 10 g des Raffinats von Versuch 3 wurden in einem Gemisch von 50 ml Petroläther + 10 ml Trichloräthylen gelöst und durch eine Kieselgel-Säule von etwa 750 mm Länge und 33 mm ø chromatographiert, wobei nacheinander mit Petroläther, Benzin (50/60° C), Benzol und Aceton entwickelt wurde. Die so getrennten Substanzen wurden durch Abdestillieren der Lösungsmittel gewonnen (Tabelle 5).

Fraktion 1 wurde in üblicher Weise einmal mit Harnstoff behandelt. Es resultierten dabei 63,2% bzw. 11% a. Teer eines fast weißen Paraffins (Ep. = 49° C, n_D⁹⁰ = 1,4302; Summenwert = 19,2) und etwa 36,8%

⁷⁾ W. PRESTING u. K. STEINBACH, Chem. Techn. 6, 267 (1954).

Tabelle 5
Chromatographische Zerlegung des Raffinats von Versuch 3

Frakt. Nr.	Entwickler	Gewonnene Subst.			Beschaffenheit der Substanz	Ep. °C	Tropf-°C	n_D^{20}	d_4^{20}
		g	%	% a. Teer					
1	Petrol-äther	4,1066	41,1	17,4	Gelblich, weich-paraffinisch	42	—	1,4448	—
2	Petrol-äther	1,3217	13,2	5,6	Gelbbraun, halb-fest	22	—	1,5752	—
3	Benzin	0,5059	5,1	2,2	Hellbraun. wachs-artig	—	62,2	1,4639	—
4	Benzol	1,723	17,2	7,3	Braun. wachsartig	—	53,2	—	0,9978
5	Aceton	1,4404	14,4	6,1	Schwarzbraun, im flüss. Zustand zäh und klebend	—	69,0	—	1,1069
	Zus.	9,097	91,0	38,7					

bzw. 6,4% eines gelben Öls (Tropfp. = $+1^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4794$), das in der Wärme paraffinisch roch, aber auch ungesättigte Anteile enthielt. Fraktion 2 wurde elementaranalytisch untersucht. Sie bestand aus 89,38% C, 9,10% H und 1,52% Rest. Schwefel und Stickstoff wurden bei den üblichen qual. Prüfungen nicht gefunden. Infolgedessen kann man folgern, daß es sich bei dem kleinen Rest um Sauerstoff handelt, der von geringen Verunreinigungen wahrscheinlich wachsartiger Anteile herrührt. Vorwiegend dürfte diese Fraktion, die bei der Prüfung auf Ungesättigte positiv reagierte, aus Kohlenwasserstoffen bestehen. Nach der E-Analyse sind diese Kohlenwasserstoffe keine Paraffine oder Olefine, denn die Fraktion enthält bedeutend mehr Kohlenstoff und bedeutend weniger Wasserstoff als der Formel C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} entspricht.

Fraktion 3 und 4 setzen sich vermutlich überwiegend aus Wachsbestandteilen zusammen. Die Substanz von Fraktion 4 ergab bei der E-Analyse 83,07% C, 12,48% H und 4,45% unbestimmten Rest. Fraktion 5, die in Äther zum großen Teil löslich war, bestand nach äußerer Beschaffenheit und Dichte aus harzartigen Stoffen.

4.2. Die Extrakte

Der Extrakt von Versuch 1 wurde einer einfachen Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei resultierten 29,1% auf Extrakt bzw. 17,0% auf Teer pechartiger Rückstand mit einem Tropfpunkt von $70,8^\circ\text{C}$. Aus Einwaage und Rückstand wurde die Menge des öligen Destillats zu

70,8% a. Extrakt bzw. 41,2% a. Teer errechnet. Das Wasser wurde von den Ölen abgetrennt, und in beiden Komponenten wurden die sauren Anteile gravimetrisch zu zusammen 26,3% auf Extrakt bzw. 15,3% auf Teer bestimmt. Der Rest zu 100% (44,6% auf Extrakt bzw. 25,9% auf Teer) wurde dann als Neutralöl einschließlich basischer Anteile angesprochen.

Der Extrakt von Versuch 3 wurde bei Normaldruck destilliert. Der Siedebeginn lag bei 241° C. Es ging zunächst ein gelbes, später ein bräunliches Öl über, bis bei 370° C gelbbraune Zersetzungsdämpfe auftraten. Auf diese Weise wurde der Extrakt in 74,8% bzw. 43,5% auf Teer braunes Öl mit einem Stockpunkt von + 4° C und in 20,7% bzw. 12,1% a. Teer schwarzen, glänzenden, harten, koksartigen Rückstand zerlegt.

Von dem Extrakt von Versuch 3 wurde ferner eine E-Analyse angefertigt. Sie ergab:

80,63% C
 8,28% H
 1,15% N
 0,60% S
 9,34% O (als Rest).

Fast der gesamte Stickstoff und Schwefel sowie etwa 90% des Sauerstoffs waren also in den Extrakt gegangen.

5. Aufrechnung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der vorgenannten Zerlegungen von 2 Braunkohlen-Hochtemperaturteeren sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6
 Gesamtergebnisse der Zerlegung von 2 Braunkohlenteeren

	Versuch 1		Versuch 3		
	% auf Teer		% auf Teer		
Raffinat (Methanolunlös.)	39,2	Bleicherde- zerlegung	42,4	Bleicherde- zerlegung	Chrom. Zerlegung
darin Paraffin		9,65		10,4	11,0
ölige Kohlenwasserstoffe		13,25		14,9	12,0
wachsartige Bestandteile		} 16,30		10,8	9,5
harzartige Bestandteile				5,3	6,1
Verluste				1,0	3,8
Extrakt (Methanollösliches)	58,3		58,2		
darin saure Anteile		15,3		} 43,5	
nicht saure Öle		26,0			
pech- bzw. koksartiger Rück- stand		17,0		12,1	
Verluste		—		2,6	

Interessant sind die verhältnismäßig nicht erheblichen Differenzen zwischen der Zerlegung mittels Bleicherde und der chromatographischen Zerlegung bei Versuch 3.

Interessant ist ferner, daß die Hochtemperaturteere, obgleich sie bei ihrer Gewinnung Temperaturen von etwa 1000° C ausgesetzt waren, etwa 10% n-Paraffine sowie ungefähr in gleicher Menge Wachsbestandteile enthalten.

6. Zusammenfassung

Nach Vorversuchen über die Zerlegung von Braunkohlen-Hochtemperaturteeren mit Benzin, die erst bei einem Verhältnis von 1:10 zu einer Trennung in 2 Phasen führten, wurden derartige Teere mit Methanol im Verhältnis 1:2 bis 1:4 in etwa 39–45% festes Raffinat (Tropfpunkt = 50 bis etwa 55° C) und flüssigen Extrakt zerlegt. Das Raffinat bestand, auf Teer gerechnet, aus 9,65 bis 11% n-Paraffinen, 12–14,9% öligen Kohlenwasserstoffen, 9,5–10,8% Wachsbestandteilen und 5,3–6,1% Harzen. Im Extrakt wurden ein wesentlicher Teil der sogenannten asphaltartigen Stoffe und fast die gesamten sauren Öle gefunden.

Meinem Mitarbeiter, Herrn M. BUCHMANN, danke ich für seine Hilfe bei der Durchführung der Versuche und Untersuchungen.

Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1955.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C 1, Hainstr. 17-19, Aufg. C, Ruf 21 981. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 1; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B; Fernruf 63 105 und 63 781. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 285/1267 des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik
Printed in Germany Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 191/55