

# Zur Kenntnis der Druckinkohlung von Braunkohlen in Gegenwart von Wasser. III

Von E. LEIBNITZ, H.-G. KÖNNECKE und L. LIETZ

Mit 1 Abbildung

## Inhaltsübersicht

Um einen vertieften Einblick in die Primärvorgänge der Inkohlungsreaktionen von Braunkohlen in Gegenwart von Wasser zu bekommen, wurden die erhaltenen Sekundärkohlen verschwelt. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß bei Inkohlungsreaktionen die Decarboxylierung und Dehydratisierung ab etwa 300° C zugunsten einer Spaltung der Huminsäuren zurückgedrängt wird.

In früheren Untersuchungen wurde festgestellt<sup>1)</sup>, daß bei der Druckinkohlung von xylitischer Kohle bei Inkohlungstemperaturen von 300° C tiefgreifende Veränderungen stattfinden müssen. Aus den Ergebnissen folgernd wurde definiert, daß sich die Druckinkohlung im Temperaturbereich bis 300° C vollzieht und dann eine Druckverschmelzung beginnt. Zu analogen Folgerungen kam UBALDINI, SINIMARED<sup>2)</sup> und SIMEK<sup>3)</sup>.

Die zu den Untersuchungen eingesetzte xylitische Kohle (Hirschfelde) und erdige Kohle (Mücheln) wurden im Autoklav je eine Stunde bei bestimmten Temperaturen inkohlt.

Tabelle 1  
Elementarzusammensetzung der Kohleproben

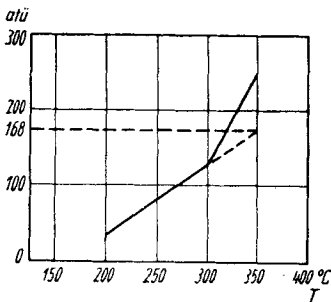
Inkohlungs- temp. (°C)	Xylitische Kohle				Erdige Kohle			
	C	H	N	S	C	H	N	S
Rohkohle	64,1	5,9	0,7	0,56	62,9	5,6	0,67	2,69
200	67,7	5,7	0,7	0,25	64,0	5,6	0,74	2,07
250	68,8	5,6	0,75	0,49	69,5	5,35	0,71	1,66
300	—	—	—	—	71,42	4,88	0,74	2,28
350	72,1	5,18	0,8	0,80	74,64	4,74	0,75	1,99

<sup>1)</sup> H.-G. KÖNNECKE u. E. LEIBNITZ, J. prakt. Chem. (4) **1**, 200 (1955).

<sup>2)</sup> I. UBALDINI u. C. SINIMARED, Ann. angew. Chem. (ital.) **22**, 175, 578 (1932); **28**, 143 (1937/38).

<sup>3)</sup> G. SIMEK, Chemické listy pro vědu a průmysl **24**, 13 (1930).

Der Druckanstieg während der Inkohlungsreaktion zeigt, daß sich ab 300°C eine starke Gasabspaltung vollziehen muß. Der Druck steigt bei 350°C auf 250 atü an, während der zu dieser Temperatur gehörende



Sättigungsdampfdruck des Wassers 168 atü beträgt. Die Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit des gemessenen Druckes im Autoklaven von der Versuchstemperatur (xylitische Kohle).

Die Schwelungen der Sekundärkohlen wurden in einer V2A-Stahlretorte nach FISCHER und SCHRADER<sup>4)</sup> durchgeführt. Es wurde ein Temperaturanstieg von 7,5°C/min eingehalten<sup>5)</sup>.

Abb. 1. Abhängigkeit des Druckes von der Inkohlungstemperatur. (Xylitische Kohle)

Aus der Tab. 2 ist zu entnehmen, daß die Summe der bei 550°C flüchtigen Bestandteile inkohlter xylitischer Kohle einen Minimalwert besitzt, wenn die Inkohlungstemperatur 300°C beträgt. Unter diesen Inkohlungsbedingungen sinkt ebenfalls der Gehalt des sich bei der Schwelung bildenden Wassers ab. Man kann daraus folgern, daß ab 300°C Inkohlungstemperatur Hydroxylgruppen abgespalten werden müssen. Nachstehend wird bei der Bestimmung der sauren Teerbestandteile nochmals darauf einge-

Tabelle 2  
Schwelanalysen (Schweltemperatur 550°C)

Inkohlungs-temp. (°C)	Teerausbl. (Gew.-%)	Teerdichte (g/cm <sup>3</sup> )	Wasser (Gew.-%)	Gas (Gew.-%)	Koks (Gew.-%)
Xylitische Kohle (Hirschfelde)					
Rohkohle	5,1	0,958	18,0	13,5	60,3
200	7,1	0,933	19,6	15,2	59,9
250	7,0	0,933	14,9	14,2	58,1
300	5,5	0,910	9,3	9,6	76,3
350	8,2	0,914	9,6	10,7	72,4
Erdige Kohle (Mücheln)					
Rohkohle	6,2	0,889	8,7	24,7	60,4
200	4,8	0,878	12,5	23,7	58,9
250	6,5	0,894	7,6	24,0	61,9
300	6,5	0,897	6,8	20,4	69,6
350	8,4	0,897	4,4	13,6	73,6

<sup>4)</sup> H. BRÜCKNER, Untersuchungsverfahren für feste Brennstoffe, München-Berlin 1943, S. 146.

<sup>5)</sup> H. BROCHE, Brennstoffchemie 9, 379 (1928).

Tabelle 3  
Zusammensetzung der Schwelgase (Vol.-%)

	Rohkohle	Inhohlungs-temperatur (°C)				
		200	250	300	350	
CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	37,5	25,4	21,0	24,6	23,0	} Xylitische Kohle
H <sub>2</sub>	16,9	18,5	17,9	16,6	14,9	
CO	23,7	29,9	27,7	25,5	26,5	
CH <sub>4</sub>	22,1	23,0	25,4	26,8	26,5	
$\sum \frac{C_n H_{2n+m}}{C_n H_{2n}}$	2,7	3,0	5,6	6,3	3,5	
CO <sub>2</sub>	39,5	43,8	42,6	25,4	22,4	} Erdige Kohle
H <sub>2</sub> S	10,5	8,4	7,3	7,4	5,8	
H <sub>2</sub>	13,4	16,0	11,8	17,4	17,1	
CO	16,4	13,2	20,0	21,5	25,5	
CH <sub>4</sub>	15,0	15,5	13,8	22,1	24,1	
$\sum \frac{C_n H_{2n-m}}{C_n H_{2n}}$	5,1	3,7	4,4	6,2	6,4	

gangen. Der erhaltene Koks war in jedem Fall pyrophor und hatte Entzündungstemperaturen zwischen 2–250° C.

Die Zusammensetzung der Schwelgase wurde chromatographisch bestimmt<sup>6)</sup>.

Die bei der Schwelung durch Festlegung der Summe aller flüchtiger Bestandteile gewonnene Erkenntnis des Vorhandenseins ausgeprägter Temperaturbereiche beim Inkohlungs-vorgang kann auch durch die Bestimmung der Gaszusammensetzung der erhaltenen Schwelgase gefestigt werden. Für die xylitische Kohle liegen die Extrema bei 300° C, für die erdige Kohle bei 2–250° C.

Zur Bestimmung der Basen werden jeweils 2 g Teer in 30 ml Benzol gelöst und mit konz. HCl ausgeschüttelt bis im Benzol keine Basen mehr mit konz. NaOH nachzuweisen sind. Der salzsaure Auszug

wird unter Kühlung mit NH<sub>4</sub>OH versetzt und ausgeäthert. In analoger Weise werden die sauren Bestandteile der Schwelteere bestimmt<sup>7)</sup>.

Tabelle 4  
Gehalt an Basen und Säuren im Schwelteer (Gew.-%)

Inkohlungs-temp. (°C)	Basen	Säuren
Xylitische Kohle		
Rohkohle	21,4	40,3
200	12,2	44,3
250	12,1	48,1
300	7,3	52,8
350	8,7	44,8
Erdige Kohle		
Rohkohle	11,3	13,3
200	10,9	22,8
250	16,7	26,8
300	13,9	28,8
350	17,3	32,4

<sup>6)</sup> H. HRAPIA u. H.-G. KÖNNECKE, J. prakt. Chem. (4) **3**, 106 (1956).

<sup>7)</sup> E. GUNDERMANN, Privatmitteilung.

In Tab. 2 wurde aus dem Absinken der Schwelwassermenge xylitischer Kohle ab 300°C Inkohlungstemperatur ein Abnehmen der Sekundärkohle an Hydroxylgruppen gefolgert. Der maximale Säuregehalt (Phenole) im Teer verschwelter Kohle, die bei 300°C inkohlt wurde, deutet

darauf hin, daß bei dieser Temperatur die Dehydratisierung von einer Huminsäurespaltung zurückgedrängt wird.

In den bei der Schwelung erhaltenen Wasserproben wurde der  $p_H$ -Wert gemessen und dabei festgestellt, daß die Schwelwässer xylitischer Kohle sauer sind. Die Schwelwässer inkohlter erdiger Kohle sind dagegen bis 250°C Inkohlungstemperatur alkalisch.

Tabelle 5  
 $p_H$ -Werte der Schwelwässer

Inkohlungs- temp. (°C)	Xylit. Kohle	Erdige Kohle
Rohkohle	4,55	9,00
200	5,17	9,00
250	5,60	8,83
300	4,40	6,32
350	4,90	5,00

### Zusammenfassung

Durch Tieftemperaturverschmelzung inkohlter Braunkohlen wurde versucht, einen vertieften Einblick in die Primärvorgänge zu erhalten, die sich bei Inkohlungsreaktionen in Gegenwart von Wasser vollziehen. Es konnte festgestellt werden, daß für beide untersuchten Kohlen bestimmte Inkohlungstemperaturen bestehen, bei denen extreme Schwelergebnisse auftreten, die auf eine tiefgreifende Veränderung der Kohlesubstanz hindeuten. Diese Temperatur liegt für xylitische Kohle bei 300°C, für erdige Kohle bei etwa 250°C. Die Analysenergebnisse lassen den Schluß zu, daß bei diesen Temperaturen die Decarboxylierung und Dehydratisierung zugunsten einer Huminsäurespaltung zurücktritt. Diese Folgerung wird durch extreme Werte der sauren Bestandteile im Teer, der Schwelwassermenge und der Zusammensetzung des Schwelgases gestützt.

*Leipzig, Institut für organische Grundstoffchemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 31. August 1956.