

KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN
COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES
COMMISSION DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

forschung kohle coal research recherches charbon

Round table discussion

**Chemische und physikalische Veredelung
der Kohle**

**Chemical and physical valorisation
of coal**

**Valorisation physique et chimique
du charbon**

Maastricht, 24 and 25 September 1975



KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN
COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES
COMMISSION DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

forschung kohle **coal research** **recherches charbon**

≡ Round table discussion ≡

**Chemische und physikalische Veredelung
der Kohle**

Chemical and physical valorisation
of coal

Valorisation physique et chimique
du charbon

≡ Maastricht, 24 and 25 September 1975 ≡

Directorate-General 'Energy' — Directorate 'Coal'
Brussels

1977

EUR 5692 d/e/f

**Published by the
COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES**

**Directorate-General
'Scientific and Technical Information
and Information Management'
Bâtiment Jean Monnet — Kirchberg**

LUXEMBOURG

© ECSC, EEC, EAEC, Luxembourg 1977

Printed in the United Kingdom

LEGAL NOTICE

Neither the Commission of the European Communities nor any person acting on behalf of the Commission is responsible for the use which might be made of the following information.

C O N T E N T S

<u>1st Session: Waste water purification</u>	5
Purification of water effluents from textile dyeing works and coking plants Ir. H. van Gool, Stamicarbon bv, Geleen (Holland)	7
Degradation of aromatic compounds by microorganisms during dissimilative nitrate reduction G. Bakker, DSM, Geleen (Holland)	22
Research in the United Kingdom on the biological treatment of carbonization wastes R.L. Cooper and J.R. Catchpole, The British Carbonization Research Association, Chesterfield, Derbyshire, England	32
Abwasserreinigung mit regenerierbarer Aktivkohle H. Jüntgen und J. Klein, Bergbau-Forschung GmbH, BR Deutschland	38
Biological treatments of coke oven waters: Laboratory experiments G. Garrasi, Centro Sperimentale Metallurgico, Roma, Italia	51
<u>2nd Session: Aromatic compounds from carbonization or liquefaction of coal</u>	71
(1) Mécanismes de l'aromatisation du n-décane (2) Etude de l'effet de paroi lors de la pyrolyse du n-decane P. Bredael, Université Libre de Bruxelles, Belgique	73
Formation of low boiling aromatic liquids from coal G.C. Davis and F.J. Derbyshire, National Coal Board, Coal Research Establishment, Great-Britain	108
The chemical composition of a gas extract of coal D.F. Williams, National Coal Board, Coal Research Establishment, Great-Britain	128
Antracén aus Phenanthren K. Handrick, F. Mensch und W. Hodek, Bergbau-Forschung GmbH, Essen, BR Deutschland	161
Strukturanalysen an Produkten aus Teinkohlen HH. Oelert, R. Siekmann, Universität Clausthal-Zellerfeld, BR Deutschland	171

3rd Session: Solid materials

- Zum Verkokungsverhalten der chemischen Stoffgruppen rheinischer Braunkohle
R. Kurtz, Rheinische Braunkohlenwerke AG, Köln, BR Deutschland 183
- Structural features in coal-based carbonized fibre
M.A.A. Jorro, W.R. Ladner, T.D. Rantell, National Coal Board, Coal Research Establishment, Great-Britain 231
- Filterplatten aus chemisch oder durch Zusätze modifizierten Kohlen
C. Kröger und O. Funk, Technische Hochschule Aachen, BR Deutschland 247
- Herstellung und Beurteilung von gereinigten Steinkohlenteerpechen und Spezialkoksen
E. Wolff und J. Romey, Bergbau-Forschung GmbH, Essen, BR Deutschland 264
- Utilisation du charbon actif en couche épaisse pour l'épuration d'effluents gazeux malodorants
M. Nomine, Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte, France 271

4th Session: Miscellaneous topics

- Contribution à l'étude cinétique des réactions carbone-oxygène
W. Fassotte, M. Saussez, Institut National des Industries Extractives, Liège, Belgique 287
- Influence de différents additifs organiques sur les propriétés du brai de houille et de produits similaires
P. Chiche et S. Pregermain, Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte, France 303
- Ein Näherungsverfahren zur Vorausberechnung des Schwindens von Koksofencharjen
E. Szurmann, Bergbau-Forschung GmbH, Essen, BR Deutschland 317
- Anwendungsbereich der von kohlenpetrographischen Analysen ausgehenden Formeln zur Berechnung der Koksfestigkeit
M.-Th. Mackowsky, Bergbau-Forschung GmbH, Essen, BR Deutschland 332

1st Session: Waste water purification

Purification of water effluents from textile dyeing works
and coking plants

Ir. H. van Gool, Stamicarbon bv, Geleen (Holland)

Degradation of aromatic compounds by microorganisms during
dissimilative nitrate reduction

G. Bakker, DSM, Geleen (Holland)

Research in the United Kingdom on the biological treatment
of carbonization wastes

R.L. Cooper and J.R. Catchpole, The British Carbonization
Research Association, Chesterfield, Derbyshire, England

Abwasserreinigung mit regenerierbarer Aktivkohle

H. Jüntgen und J. Klein, Bergbau-Forschung GmbH, BR Deutschland

Biological treatments of coke oven waters: Laboratory
experiments

G. Garrasi, Centro Sperimentale Metallurgico, Roma, Italia

PURIFICATION OF WATER EFFLUENTS FROM TEXTILE DYEING WORKS AND COKING PLANTS

Lecture by: Ir. H. van Gool
Stamicarbon bv
Geleen
Holland

The problems encountered in the purification of industrial waste waters are often typical of the branch of industry concerned, and even within one branch substantial differences may exist between the effluents from different plants. Hence, more often than not the design of a purification plant calls for laboratory investigations if optimum conditions have to be established.

I shall presently deal with experience we have gained with the treatment of waste water effluents from textile dyeing works and coking plants. It will be shown that such effluents can be purified to a high degree by means of a biological oxidation process, in spite of the fact that the wastes contain components toxic to bacteria.

Purification of coking-plant effluents

At present the treatment of coking-plant effluents mostly comprises tar and ammonia removal, whether or not followed by extraction of phenol (Fig. 1).

However, since the requirements imposed with respect to effluent streams are becoming more and more stringent, more thorough purification methods will have to be applied. Suitable methods are biological oxidation and adsorption on activated carbon.

From publications it appears that a good effluent quality can be achieved by means of activated carbon: more than 99 per cent of the phenol can be removed, and the COD can be reduced to about one tenth of its original value. However, the cost of such a treatment is rather high - about 60 to 90 cents per kg of COD removed.

Also biological treatment is capable of effecting a good purification of the waste water. Since the fifties, when some pilot plants were put into service, DSM has built up a considerable body of know-how on the biological treatment of waste water from coking plants. Fig. 2 shows the results obtained with the removal of phenol in a plant using activated sludge (retention times of 3 - 5 hours at high sludge loads) and in an oxidation ditch.

It was found that the oxidation ditch, operating on the principles developed by Dr. Pasveer (low sludge loads and long retention time, hence large buffering capacity) brings a major advantage over an installation using activated sludge, viz. high insensitivity to shock loads. As the graph shows, the oxidation ditch was capable of absorbing peaks with hardly any change in performance, whereas the purification in the sludge plant was materially affected.

When, in 1964, waste water purification came to be applied on a large scale in an oxidation ditch with a volume of 30,000 cu.m., the favourable results obtained in the pilot plant as regards removal of toxic components, such as phenols, HCN, CNS etc., were found to be repeated (see Fig. 3). The experiments further showed that, if very stringent demands are made on the effluent, purification should be effected in a number of stages.

Fig. 4 will give you an idea of the results that can be obtained in a two-stage plant. In some cases, more than two stages are required to effect this degree of purification.

If no nitrification is needed, a one-stage treatment will suffice. In view of the toxicity of the waste products it will be necessary, however, to dilute the effluent stream with relatively clean water. This dilution can be effected for instance by addition of drained cooling water or by recycle of purified water, but this will result in a considerable increase of the hydraulic load of the plant.

It is noteworthy that, DSM has developed an aeration device, the so-called water-jet aerator (Fig. 5), which has a high efficiency as regards oxygen input and which affords a substantial reduction of the hydraulic load.

The water-jet aerator effects excellent mixing in the aeration basin. By introducing the waste water near the suction point of the pump, a dilution by a factor of 50 - 100 with water already purified is effected. As this dilution takes place in the aeration basin itself, the hydraulic load remains equal to that caused by the amount of waste water to be purified. This means that the treatment can be carried out in a considerably smaller plant than is needed if other systems are applied.

The great importance of this aspect will be clear to anyone who considers that the space requirement is often advanced against the use of biological purification plants.

DSM's experience on an industrial scale, as well as laboratory experiments, have shown that a biological purification is capable of reducing the COD of waste water by 75 - 90 %, with virtually complete removal of phenols and cyanides.

Fig. 6 shows an installation treating around 20 m^3 of waste water per hour (surface area required: about 1000 m^2).

The cost of biological purification in general amounts to Dfl. 0.25 to Dfl. 0.50 per kg of COD removed, which is considerably lower than, for instance, the cost of a treatment by means of activated carbon.

Therefore, in our opinion, the use of activated carbon is economically warranted only in an after-treatment of biologically purified effluents. Where stringent demands are made on the COD of the effluent, it is then possible further to reduce the content of substances that are difficult to break down in a biological plant.

Purification of waste water from textile dyeing works

In the purification of the waste water produced by this branch of industry the following problems are encountered:

1. A quantitative problem.

- For most of the processes applied (dyeing, rinsing, washing, etc.) lots of water are needed.
- The quantity of waste water supplied per unit time can fluctuate strongly.

2. A qualitative problem.

- The water contains a large variety of wastes (including dyestuffs, carriers, detergents, dispersing agents, etc.).
- The waste content is subject to strong fluctuation.
- The waste water may contain toxic substances.

Because of the complex composition of the waste streams, purification may have to be carried out in several stages, depending on the demands made as to effluent quality.

The following purification steps can be distinguished:

- a. Removal of fibrous materials by means of screens.
- b. Cooling of the water.
- c. Smoothing-out of peak loads - quantitative and qualitative - by buffering of the waste water.
- d. Removal of the major part of the (mainly organic) waste products dispersed or dissolved in the water, by flocculation or biological treatment.
- e. Removal of remaining waste products (e.g. dyestuffs) in a final treatment by physical or chemical means.

To a. Fibres are removed to the extent that blockage in the following stages is prevented.

To b. The cooling capacity required depends on the extent of the buffering applied in step c., on the nature of the following purification treatments, and on the demands made on the purified effluent, as specified in the consent for discharge.

To c. The extent of the buffering depends in high measure on the purification method used in the following step (see point d. below).

If flocculation is applied, it is necessary that both quantitative and qualitative peak loads be adequately levelled off, as the amount of chemicals needed in this treatment depends on the quantity and the nature of the waste products, as well as on the pH.

If a biological purification is applied, it will in general, also be necessary to level off quantitative and qualitative peaks, but in this case the pH is far less critical.

If in the biological treatment use is made of the water-jet-aerator, buffering to level off quantitative peaks only will in most cases suffice, because the fluctuations in the waste-matter contents are levelled off by the mixing effect produced by this aerator.

This results in a considerable reduction of the buffer space required.

To d. Flocculation can bring down the COD of the waste water by about 50 %, the BOD by about 40 %. Also, the major part of the dyestuffs (especially the dispersed substances) can be removed by this method.

A biological treatment is much more effective than flocculation: it reduces the COD by 50 - 80 %, and the BOD by as much as 98 %.

Dyestuffs are in part eliminated by decomposition, by oxidation, and by adsorption to bacteria.

To keep open the possibility of re-using the water, preference will be given in this treatment step to biological purification, as, unlike flocculation - by means of, say, iron sulphate or aluminium sulphate - the biological treatment does not introduce new contaminants into the water (e.g. sulphates).

Some of the methods that can be employed in a final purification step are:

- adsorption on activated carbon;
- oxidation with chlorine or with ozone;
- flocculation (applied in combination with or subsequently to a biological treatment, to keep the consumption of chemicals low).

This step serves primarily for the further reduction of the COD. The BOD is far less strongly affected.

Figures 7, 8 and 9 show a purification plant removing the waste products by biological oxidation and adsorption to activated carbon. The COD is reduced from 2000 ppm to less than 100. The cost of treating this type of waste water is Dfl. 0.50 to Dfl. 1.00 per kg of COD removed.

However, as after the treatment the water is colourless again, most of it can be recycled to the production process, so that a substantial proportion of the purification cost can be recovered.

Waste water treatment in coking plants

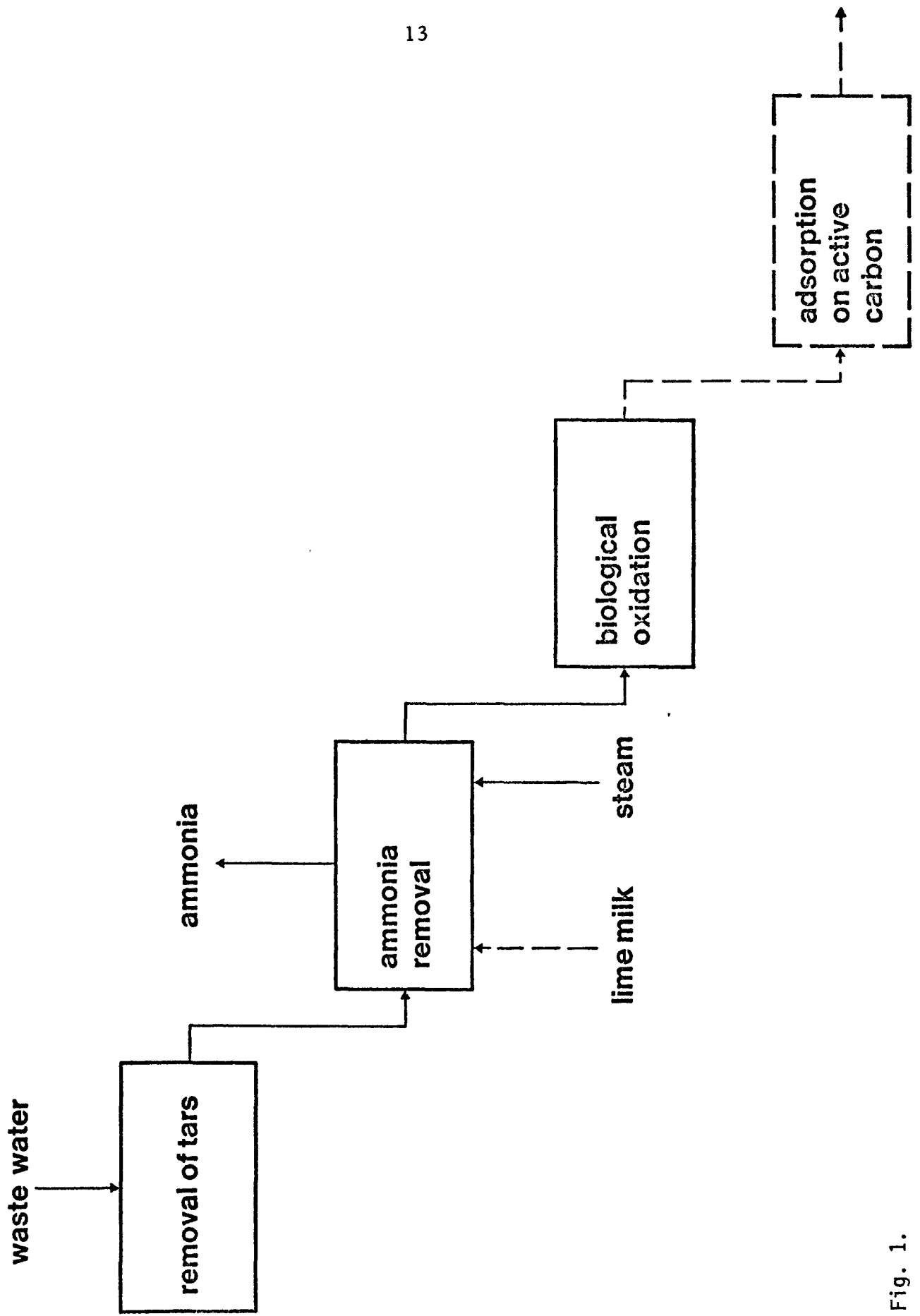


Fig. 1.

Influence of a period of low pH of the influent on the purification in an active sludge installation and a Pasveer ditch

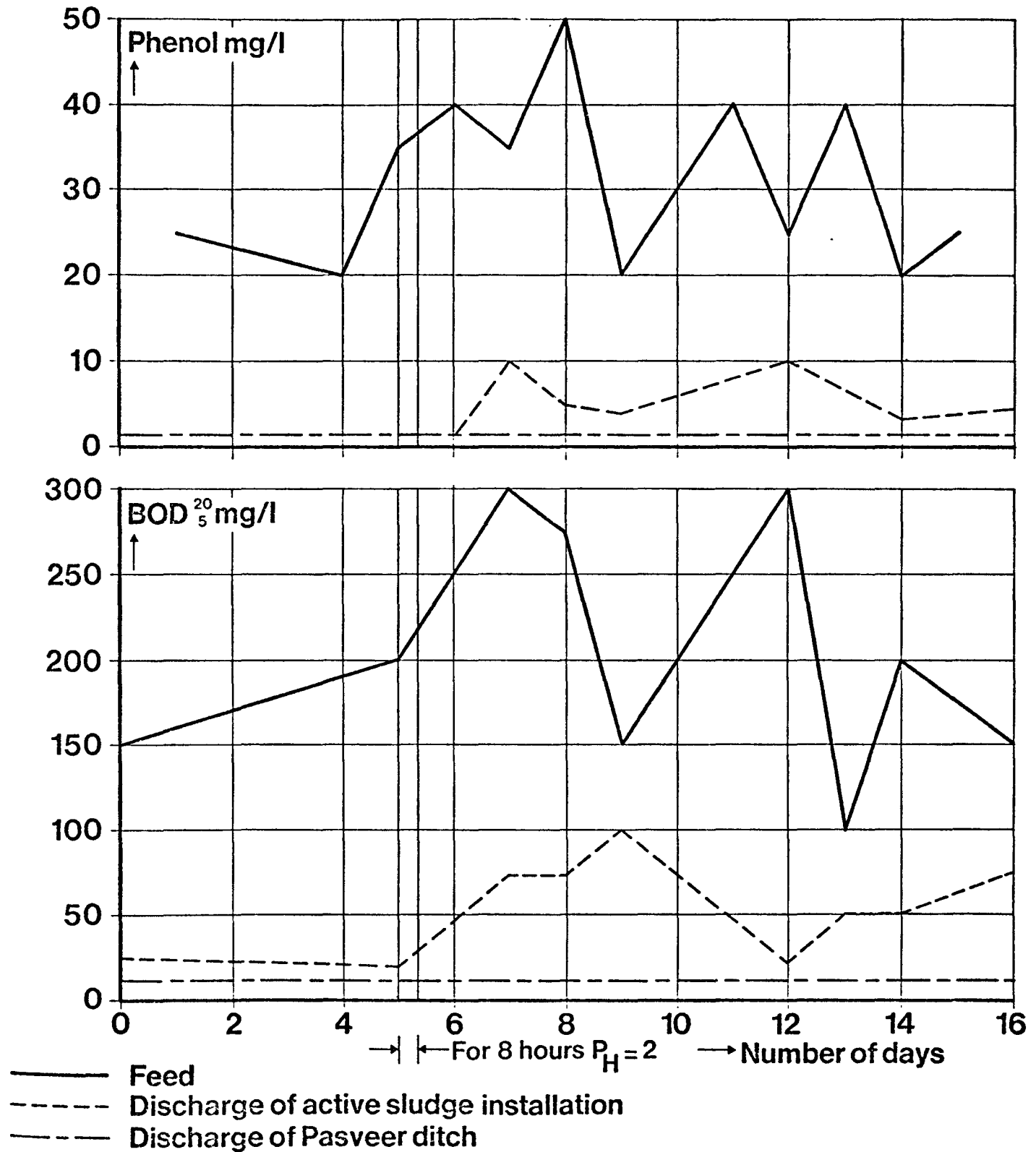


Fig. 2.

Purification in oxidation ditch of waste water from coking plant

	390	discharge
volume m ³ /h	supply	
COD (in solution)	800	90
BOD	550	5
Phenol	50	0.2
CNS ⁻	60	1
CN ⁻	30	1
pH	7.5	6

Results of treatment of coking plant effluent

	Feed	Effluent 1st step	Effluent 2nd step
Phenol	1200-1800 ppm	< 1 ppm	< 0.1 ppm
Cyanides	3-30 ppm	< 0.1 ppm	< 0.1 ppm
CNS ⁻	100-700 ppm	10 to 50 ppm	< 5 ppm
NH ₄ -N	50-5000 ppm	50-5000 ppm	< 5 ppm
BOD $\frac{20}{5}$	2500-4000 ppm	20-200 ppm	< 20 ppm
COD	3500- 7000 ppm	700-1200 ppm	< 1000 ppm

Water-jet aerator

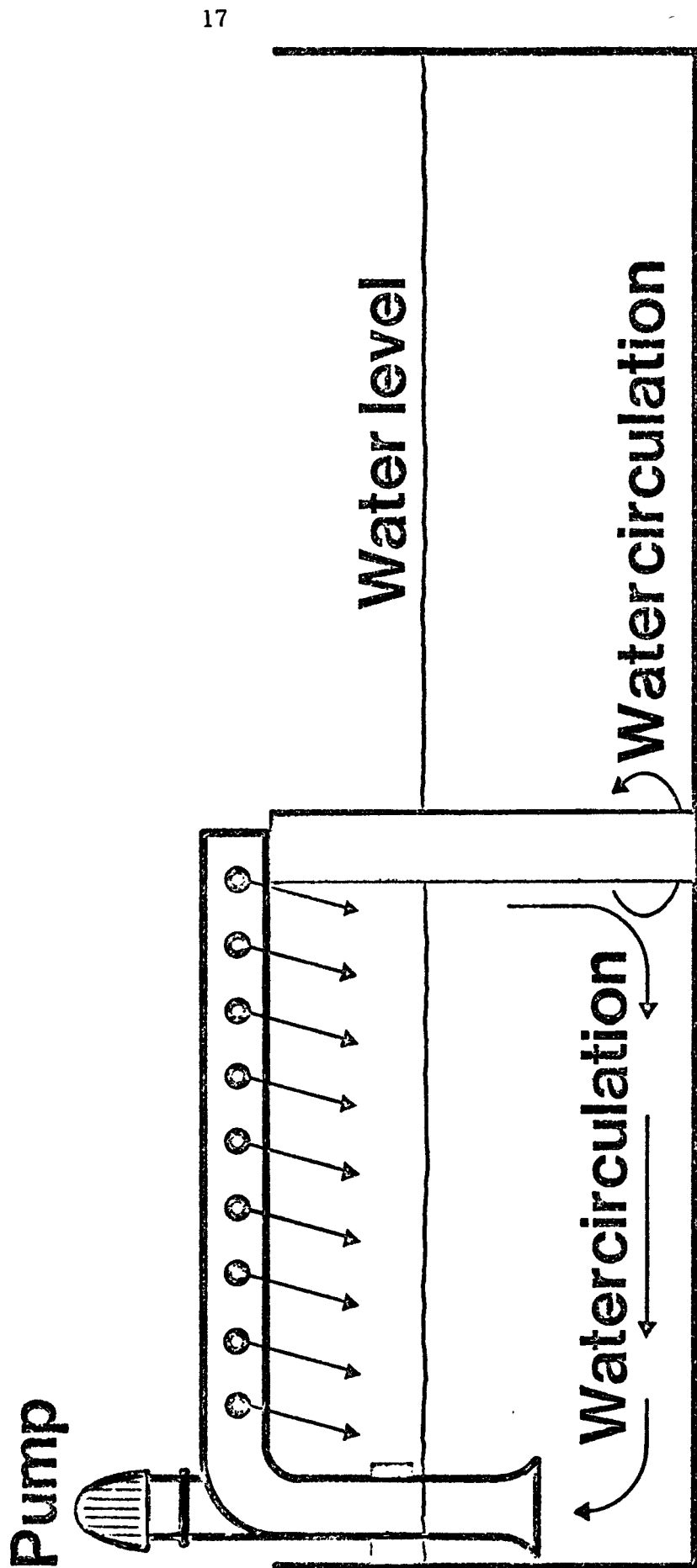
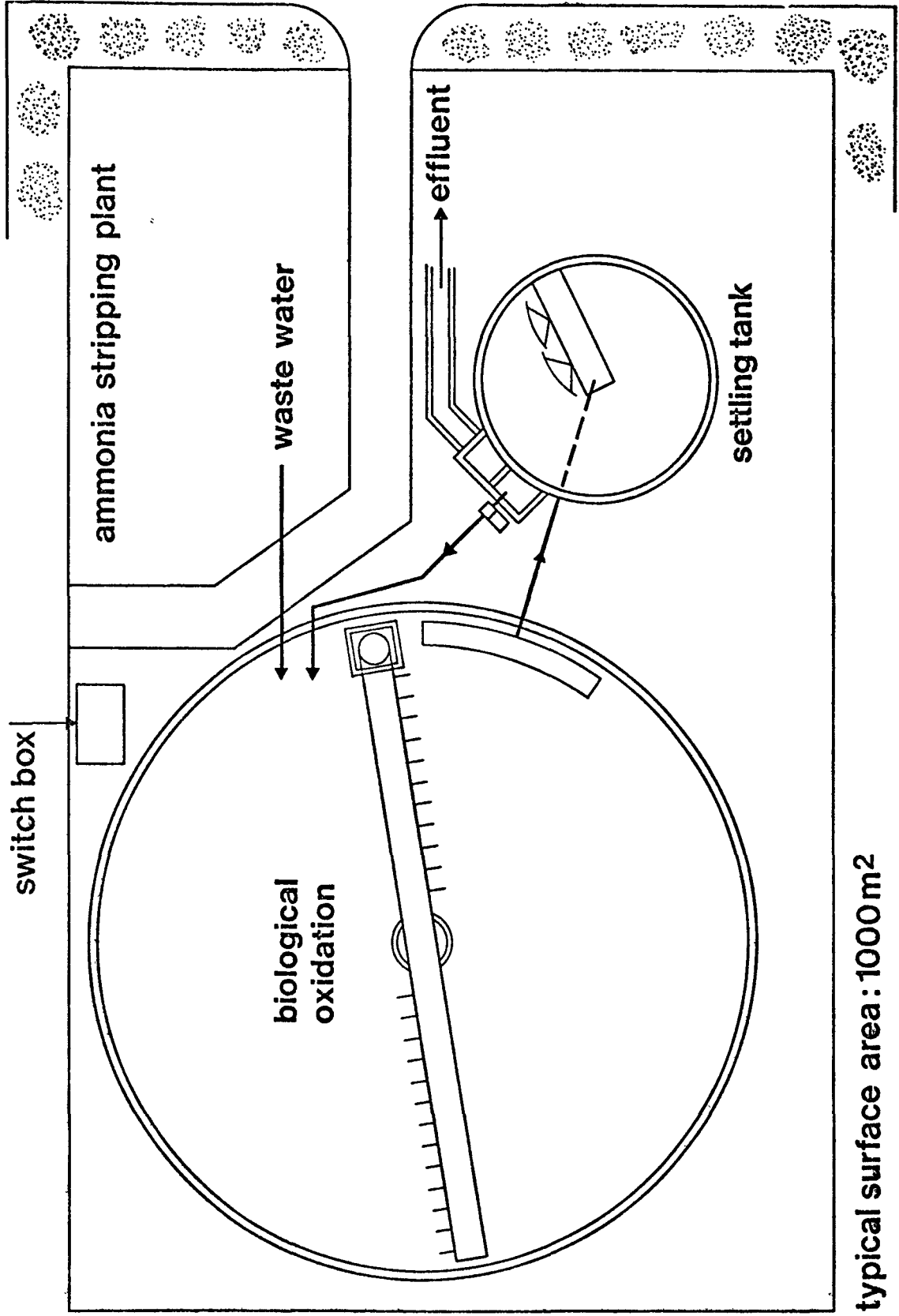


Fig. 5.

**Purification of waste water from a coke plant
Capacity : 20 m³/h**



typical surface area : 1000 m²

Fig. 6.

Waste water purification in a textile dyeing plant

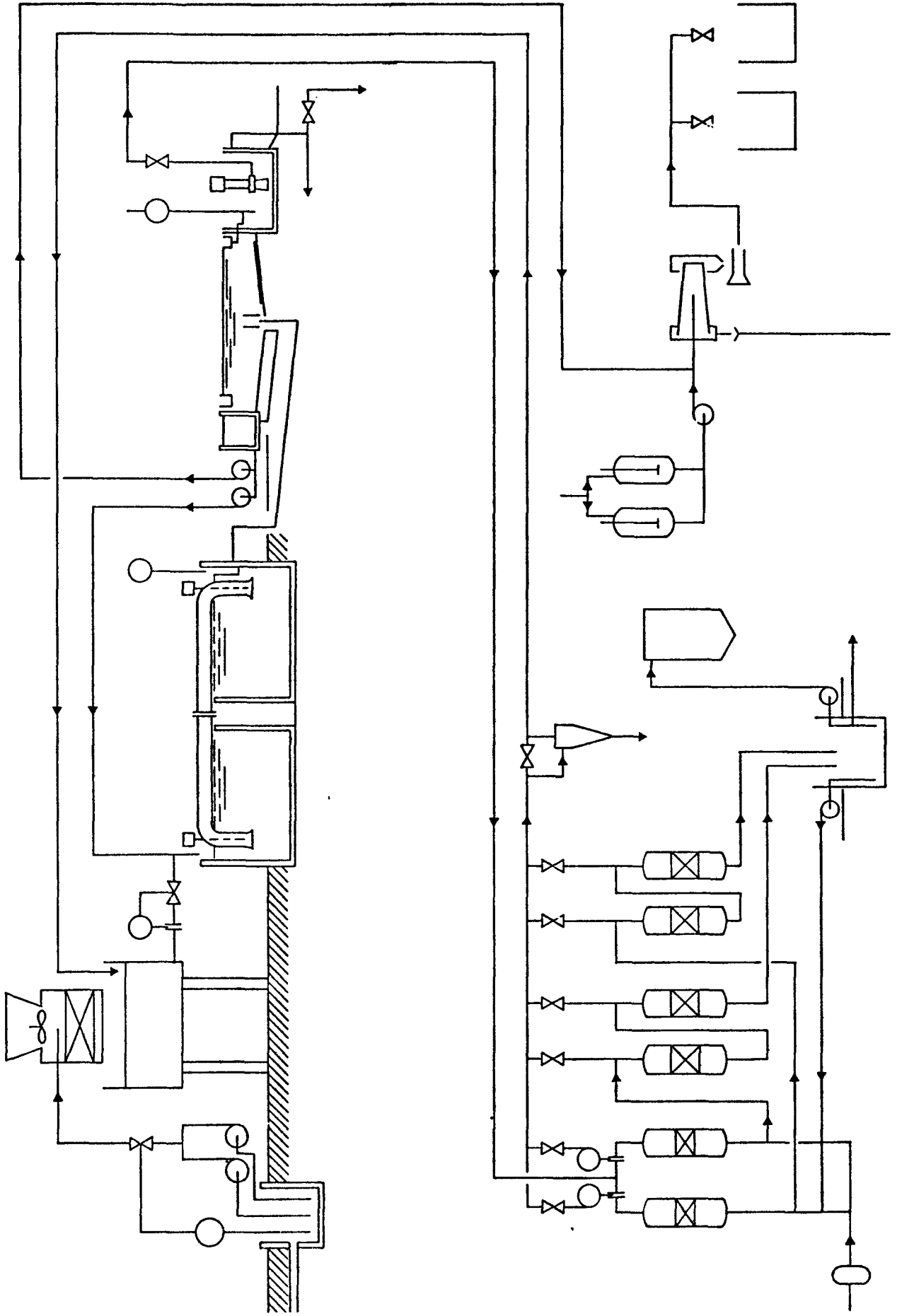


Fig. 7.



Fig. 8.



Fig. 9.

Degradation of aromatic compounds by microorganisms during dissimilative nitrate reduction

by

G. Bakker

(Postbox 18, Geleen, The Netherlands)

Anaerobic degradation of compounds having an aromatic nucleus, like phenol, has not been well understood so far. Whilst much knowledge is available regarding aerobic degradation, the existence of an anaerobic breakdown mechanism has even been denied by several authors.

In this study anaerobic breakdown during dissimilative nitrate reduction is investigated and compared the aerobic process.

Much effort has been made to provide adequate proof of the existence of an anaerobic breakdown mechanism in relation to aromatic compounds.

To this end experiments were conducted with a mixed population of bacteria derived from the inocula of sludge of a phenol-degrading oxidation ditch, from the soil of an area surrounding a factory using phenol, and from stable manure.

The role possibly played by molecular oxygen in the rupture of the aromatic nucleus was found to be irrelevant.

The necessity of the mixed population and of nitrate ions for the degradation process was confirmed.

The absence of the aerobic oxygenases, which bring about degradation of the aromatic nucleus, and the presence of nitrate reductase was proved.

Using of ^{14}C -U¹-phenol and 1- ^{14}C -benzoic acid the ^{14}C -label could be detected in the amino acids of the cellular material and in the CO_2 produced. The presence of said label in acetic acid was also established, viz. by application of the isotope dilution technique.

Anaerobic breakdown was further demonstrated with the aid of benzoic acid, 3- and 4-hydroxybenzoic acid, 3,4-dihydroxybenzoic acid, and ortho-, meta- and para-cresol. In spite of all denials and doubts expressed in articles previously published, the evidence was abundant and it firmly established the occurrence of anaerobic breakdown of aromatic compounds.

The mechanism of anaerobic breakdown based on this approach was completely unknown, although during this investigation Proctor c.s., Taylor c.s. and Dutton c.s. made some proposals.

Several characteristics of the process were measured.

The maximum specific growth rate and the yield coefficient in relation to phenol degradation were found to amount to 0.08 h^{-1} and 1.1 g.g^{-1} resp. for denitrifying breakdown and to 0.5 h^{-1} and 1.0 g.g^{-1} resp. in the case of aerobic breakdown. The maintenance coefficient according to Pirt's relation was estimated at $6.10^{-3} \text{ g.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ for the denitrifying process and $0.1 \text{ g.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ for the aerobic process.

The Michaelis-Menten constant for denitrifying degradation is $8.8 \text{ mg of phenol.l}^{-1}$. The substrate inhibition constant under denitrifying conditions was approximately 200 mg.l^{-1} of phenol without adaptation of the culture to higher concentrations.

The optimum pH-value for anaerobic phenol degradation amounted to 7.0-8.5 and the optimum temperature to 30°C .

The reduction of nitrate caused nitrogen gas to form, the formation being indeed promoted by addition of phenol.

The characteristics of the cytochrome difference spectra obtained with suspensions of whole cells showed that cytochrome-c and -b were present, whereas cytochrome-a was not detected.

The influence of phenol on the reduction or oxidation of cytochromes could not be established at low phenol concentrations. An unknown component appeared to be present at absorption peaks of 460-470 nm and 512 nm, the first value perhaps pointing to a flavin compound.

The formation of $\text{NO}_x\text{-phenol}$ under slightly acid conditions occurred in the combined presence of nitric acid and phenol. There seems to be no relation to a degradation route.

When aerobic conditions were created in case of a phenol- and nitrate-degrading culture, its capacity for phenol degradation under such conditions with oxygenases was apparent, whereas the nitrate reduction was caused to stop under the influence of this environment.

Attempts to isolate pure cultures capable of degrading phenol and nitrate were not very successful, whilst such pure cultures once isolated proved to be capable only of slow degradation and very slow growth. Most of them

being curved, motile rods, gram negative and non-sporulating.

The breakdown process could be carried out in a continuous culture at a dilution rate of $0.8-2.5 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Nitrate and phenol were supplied in a concentrated form.

The P/NO_3^- ratios were calculated, assuming that $Y_{\text{ATP}} = 10.5 \text{ g/mole}$, at $0.5-0.7 \text{ mol ATP/mol NO}_3^-$. These values, which are also found in literature, are lower than the theoretical maximum value of 2.0.

Monocarboxylic acids were found to inhibit the degradation rate of phenol. Also cyclohexene, β -hydroxypropionic acid, malonic acid, crotonaldehyde and acrylic acid are strong inhibitors.

It was then concluded that the anaerobic degradation route may lead via keto- or hydroxy-acid, possibly via propionic acid, and, finally, acetic acid. Competition in relation to a Cofactor, like Co-enzyme-A, may from an additional explanation of the inhibition. The involvement of Co ASH was also suggested by Dagley.

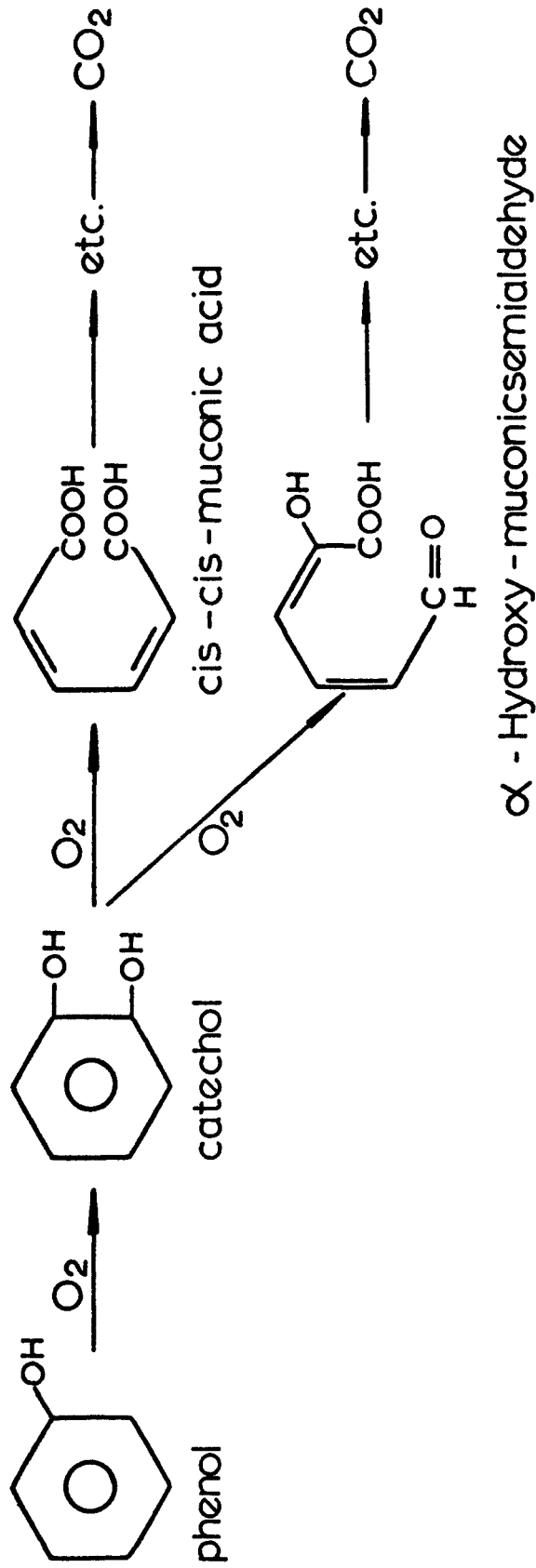
On the basis of the proposals given in literature several hypothetic degradation routes were conceived after a reasonable difference in the calculated thermodynamic potentials of the reaction steps involved had been chosen, and the conclusion was drawn that direct hydrogenation with a low redox potential Co-factor is likely to be the first step. Next, addition of water is possible, and ring rupture may proceed starting from, for instance, hydroxycyclohexanone compounds.

Finally, a six-carbon hydroxy- or keto-monocarboxylic acid was formed, which could be degraded by β -oxidations to decompose into acetic acid and possibly propionic acid, glyoxylic acid, etc.

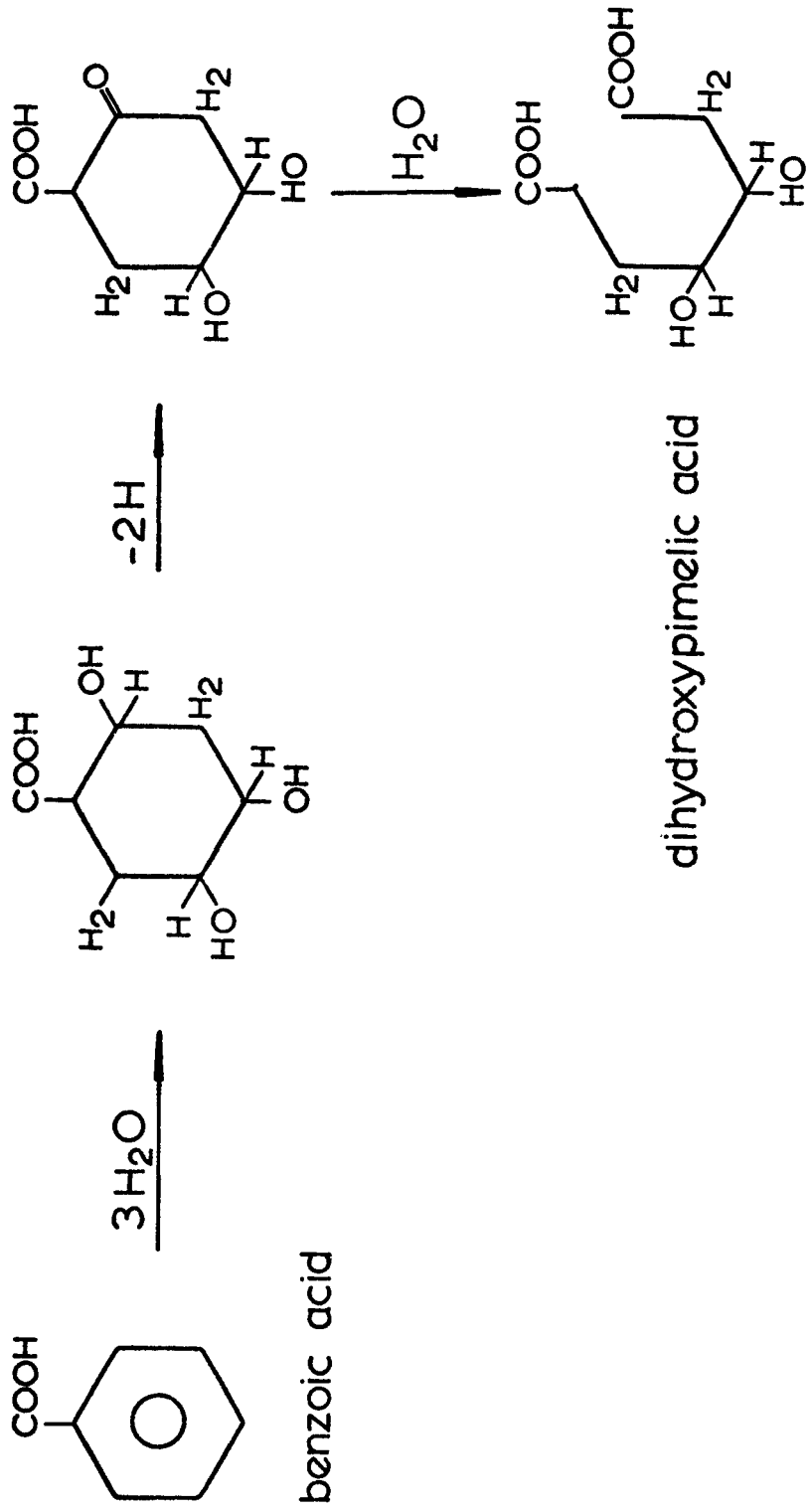
Final proof as regards the actual route is still to be given.

This process was also carried out in sand columns, addition of nitrate to a phenol solution in sand causing the phenol to be removed. It may be assumed that degradation of certain aromatic compounds also takes place in large denitrification units of waste-water treatment systems.

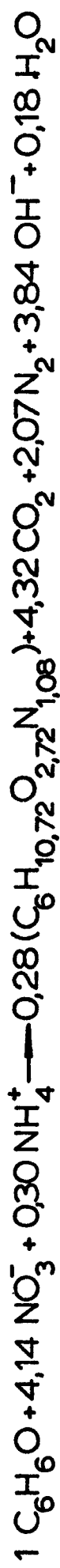
Aerobic degradation of phenol by microorganisms



Hypothetical degradation pathway of Benzoic acid according to Taylor, Campbell, Chinoy (1970) J. Bact. 102, 430-437



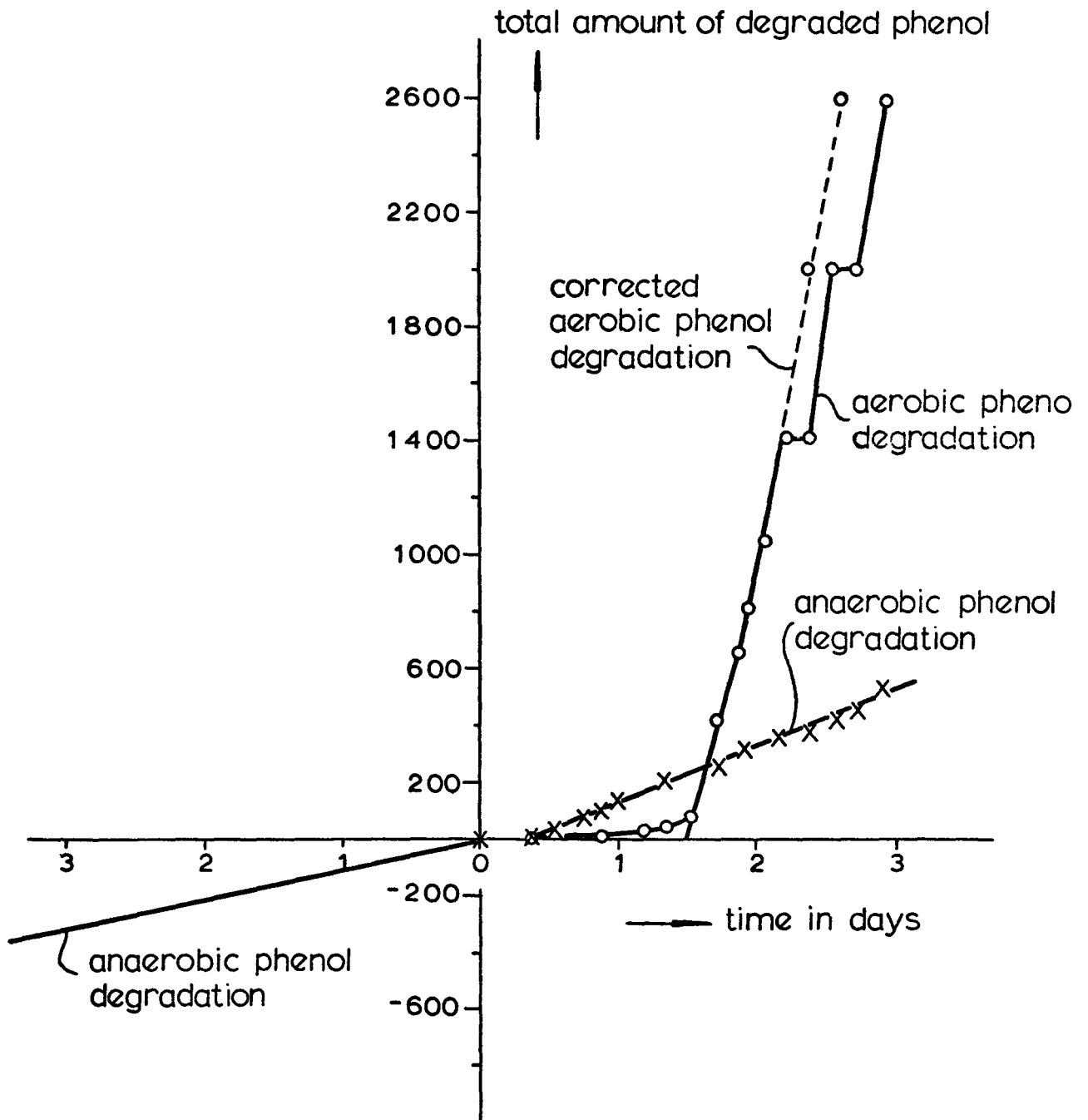
Stoichiometric relation between phenol and nitrate degradation
and bacterial cell synthesis



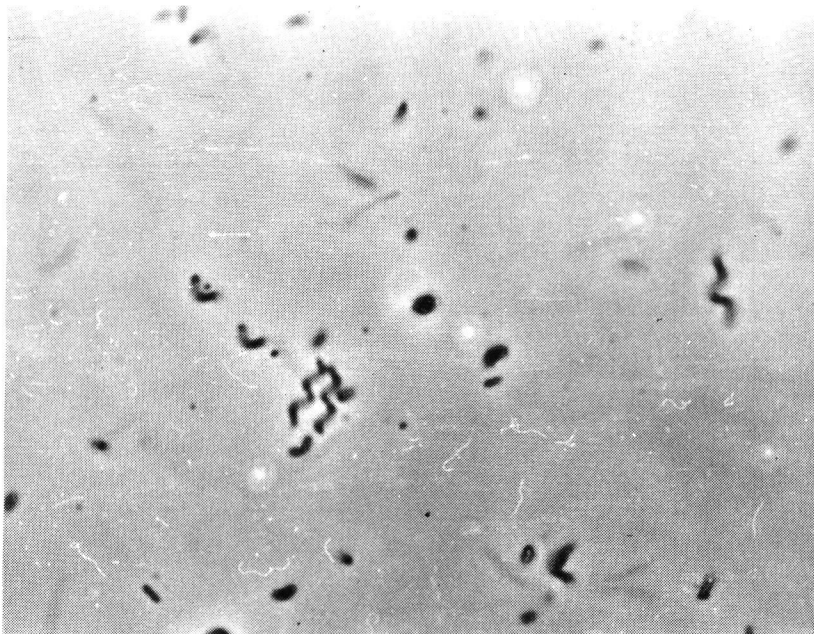
Phenol

Cell material (6,7 % Asch)

Diagram of the total amount of degraded phenol as a function of time under anaerobic and aerobic conditions



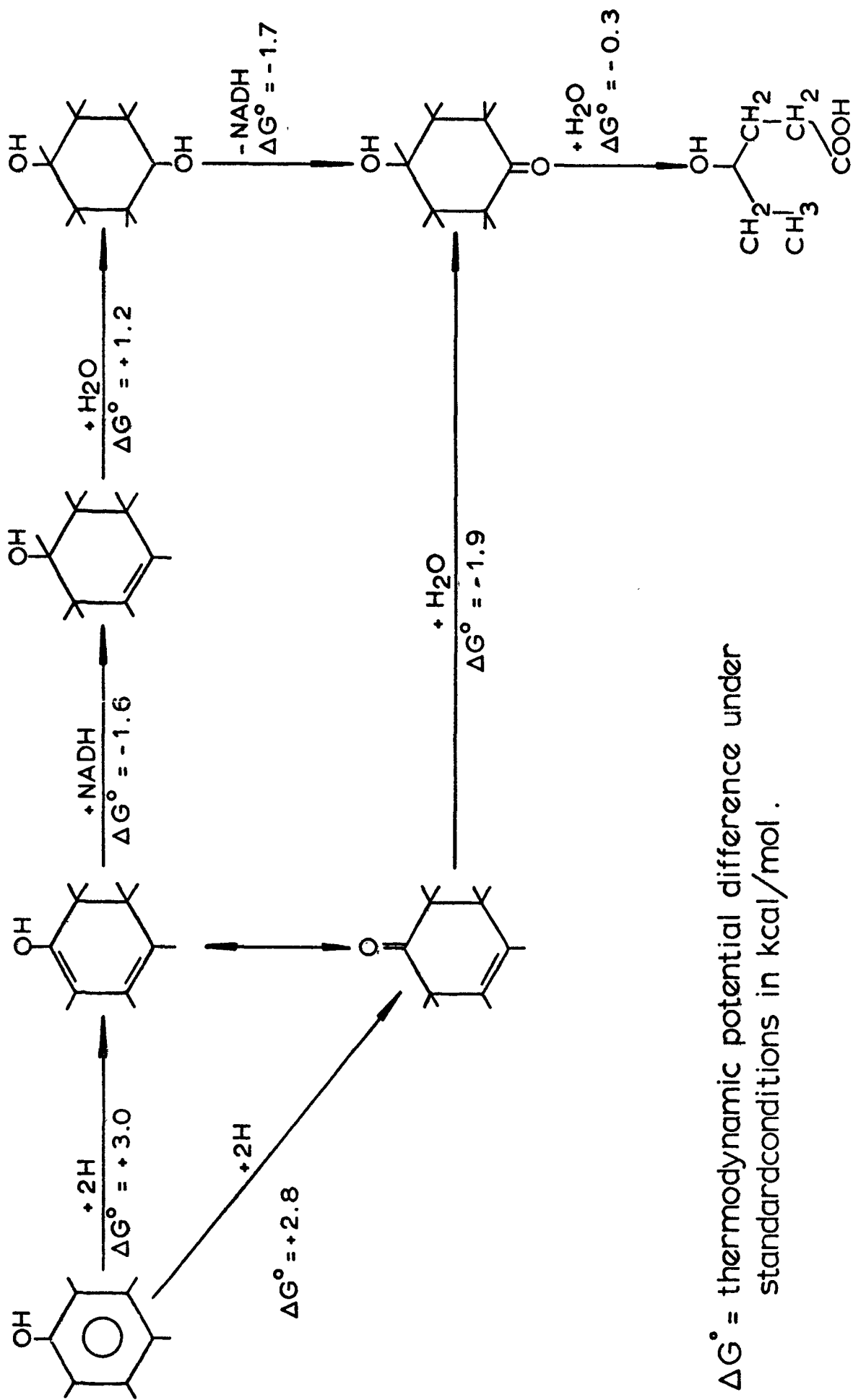
Photograph of spirillum-shaped bacteria
in a continuous culture of phenol degrading
bacteria under denitrifying conditions



Reduction of the phenol degradation rate by bacteria
in the presence of several substances

substance	relative phenol degradation rate
none	100 %
propionic acid	10 %
linolenic acid	10 %
crotonaldehyde	9 %
benzoic acid	8 %
cyclohexene	6 %
acrylic acid	6 %
malonic acid	6 %
tween 80	5 %
cetyltrimethylammonium bromide	0 %
β -hydroxypropionic acid	0 %

Hypothetic phenoldegradation pathway III



ΔG° = thermodynamic potential difference under standard conditions in kcal/mol.

RESEARCH IN THE UNITED KINGDOM ON THE BIOLOGICAL TREATMENT OF
CARBONIZATION WASTES

1. Introduction

For a number of reasons, biological treatment has become established in the UK as the most widely-used means of purifying industrial wastes. Of the various methods of biological treatment, the activated-sludge process will usually produce the best quality effluent, even for the difficult and toxic wastes arising from coal carbonization. The process has, at times, been criticised as being difficult to operate, whereas the fault is usually not with the process but with its method of operation or with the design of the treatment system.

The purpose of this brief paper is to illustrate how laboratory- and pilot-scale research, based on wide experience, will allow the activated-sludge process to be used to its full advantage.

2. Basic Aspects of the Process

2.1. Fundamentals of biochemical oxidation

In the activated-sludge process the influent waste is mixed with an appropriate bacterial culture under optimum conditions of agitation and aeration, the aim being to produce an effluent substantially free from suspended material and in which the concentrations of all biodegradable materials have been reduced to a minimum. If this aim is to be achieved, it is necessary to consider two factors which, although they may seem obvious, are frequently not appreciated.

(a) The effluent from an efficient activated-sludge system is simply the contents of the aeration tank without its sludge. That is, the concentrations of biodegradable substances in the tank must be zero or at an absolute minimum.

(b) The process is continuous, so that, for efficient purification, each degradable constituent of a waste must be adsorbed, oxidized, or in some way lose its identity within a very short time of entering the aeration tank.

Despite the advances which have been made in the operation of this process, very little is known of its fundamental biochemistry. There is also still a tendency for some investigators to place some of the toxic waste in a culture flask, in contact with a biological culture and in some

way to observe the progress of purification: a prediction is then made of the retention time and dilution needed for continuous treatment of the waste. This method has two serious objections:

- (a) Unless the sludge used to inoculate the waste has actually been produced during treatment of that waste, there is absolutely no justification for using it as a means of making predictions.
- (b) In any batch process, such as the above procedure, the bacteria, if they survive, must go through a series of growth phases, with constantly changing substrate concentrations and this is completely different from the state of affairs in the continuous activated-sludge process.

Experience has shown that the only certain way to produce data for the design of any biological treatment plant is to carry out the process on the laboratory scale for an uninterrupted period. Only in this way, whereby the appropriate microbiological population is produced, can meaningful data be obtained which are capable of adaptation to full-scale treatment.

2.2. The role of activated-sludge

The activated-sludge process theoretically operates between the declining-growth and endogenous phases of bacterial growth, where the bacteria are not in a dispersed state, but are in the form of a readily settleable sludge mass which facilitates production of a clear effluent. A healthy sludge adsorbs coloured material from carbonization liquors and as this material has been proved to inhibit biological treatment its removal from the aqueous phase should be effected by regular wastage of sludge. Any attempt to encourage accumulation of sludge will simply result in an accumulation of potentially toxic compounds.

For a given liquor and constant degree of sludge wastage, the concentration of suspended solids has been found to remain relatively constant, as long as purification remains efficient. The quantity of sludge present is of secondary importance to its quality and no benefit arises from its being artificially increased. Studies conducted over a number of years have shown that the amount of sludge produced is not directly related to liquor composition and it is quite impossible to predict the amount of sludge which will be produced without actual experimentation on the liquors concerned.

3. Quantitative Aspects of Treatment

3.1. Influence of liquor composition

It is not possible, in the context of this short paper, to give more than a brief indication of the extensive research carried out over many years by the authors and their colleagues. This has included the biochemical oxidation not only of various types of carbonization liquors but of virtually all the known major constituents of these liquors, both organic and inorganic, both individually and in admixture. In this way, a mass of information has been collected^{1,2}, which has led to a better understanding of the whole problem. It has shown that the normal constituents of carbonization wastes, such as phenols, have less influence on biological treatment than do the non-biodegradable substances remaining after treatment. It is believed that this residue, which is currently being investigated, includes water-soluble oxidized and/or polymerized phenols largely present in the original waste.

This inhibiting material dictates the ease of liquor treatment, the amount of dilution water required and the retention time of the process. Furthermore, because it remains unaltered in the treated effluent, it renders the latter completely unsuitable as a substitute for clean dilution water.

3.2. Single and multi-stage processes

It has often been stated that, for efficient biological treatment, it is necessary to have a two-stage process, in the first stage of which phenols are oxidized, leaving the remaining compounds to be treated in the second stage. In fact, this procedure is apt to result in either an unnecessarily large plant or else a very unstable process and it now seems to be generally agreed in the UK that, given suitable conditions of dilution and retention time, one stage is usually quite adequate for complete purification. Indeed, it has been demonstrated relatively recently at the Research Centre of the BCRA that, with certain wastes having a low ammonia content, a single-stage process employing a simple modification can effect not only 95 per cent removal of permanganate value but also complete conversion to nitrate of the influent ammonia³.

4. Application of Laboratory Results to Full-scale Treatment

4.1. Production and application of design data

There is no reliable rapid method of assessing the treatability of a carbonization waste. The only satisfactory method is laboratory treatment of individual wastes over a period of two or three months. This is normally sufficient to provide adequate information of the dilution and retention time required for a full-scale plant. The retention time determines the size of the aeration tank and hence the size of the aeration equipment.

In the application of such data to full-scale biological treatment, many other factors must be considered. These include the width:depth ratio of the aeration tank and the diameter of the surface aerator in relation to the width of the tank. The importance of such factors as these has been assessed by laboratory and, more recently, by pilot-scale investigations. The largest carbonization effluent treatment plant in the UK has recently been commissioned and can satisfactorily treat 4,500 m³/d of waste. The basic design data were supplied by BCRA and the nine aeration tanks were constructed on mutually agreed principles. This and other plants provide an illustration of the fact that successful biological treatment can be effected on almost any scale, provided that attention is given to basic principles established in the laboratory.

4.2. Aeration and mixing

A carbonization liquor contains bactericidal components such as phenol, which must be kept at a very low level throughout the aeration tank. Concentration gradients, such as occur in the sewage purification process, must be avoided and this can only be done by complete and rapid mixing of the tank contents, so that the sludge is not only kept in suspension, nor yet merely uniformly distributed, but is rapidly and continuously moving through the aqueous phase. BCRA staff have surveyed many biological plants and obtained much useful information⁴ by measuring oxygen distribution, liquid velocities and flow patterns in the aeration tanks. In a number of plants, the aeration tank bases were covered with sludge and other solids to a depth of several feet; in one tank the thickness of this deposit was greater than the depth of liquid. Such plants were obviously very badly mixed, despite the apparently efficient mixing when viewed superficially, and costly alterations may be necessary to improve operation.

Extensive studies have been carried out on the utilization of oxygen by such systems⁵ and show that it is most inadvisable to operate a system at low oxygen tensions, as is often done in sewage treatment. A biological plant treating phenolic wastes should not be designed on the basis of "economic" oxygen input. A high concentration of dissolved oxygen is not wasteful if it arises from an aerator which is producing efficient mixing. In short, a surface aerator is intended not merely to aerate the surface but the whole volume of liquid in the aeration tank.

4.3. Current research work

In the future, even a high quality biological effluent may yet not be suitable for discharge to a river or other waterway and it may be necessary to adopt a secondary process to improve the biologically treated effluent. In this connection, BCRA has investigated and is continuing to investigate such agents as ozone, hydrogen peroxide and activated carbon. These methods are usually expensive and their cost can vary enormously from one effluent to another, but it is anticipated that their application will need to be considered more seriously.

Analysis of treated effluents is also an important part of the programme of research and some existing standard methods have been shown to give misleading results. We believe that in this field also, by the development of new and rapid methods of analysis and by the improvement of existing procedures, a valuable contribution has been made already.

In conclusion, it can be said that whereas full-scale treatment can pose many problems, with a sound basis of laboratory studies and experience, the biological process will continue to be an invaluable method of achieving the purification of carbonization wastes.

REFERENCES

1. ASHMORE, A. G., CATCHPOLE, J. R. and COOPER, R. L. The biological treatment of carbonization effluents - Investigation into treatment by the activated-sludge process. Water Research, 1, 1967, pp. 605-624
2. ASHMORE, A. G., CATCHPOLE, J. R. and COOPER, R. L. The biological treatment of carbonization effluents - II Studies of the influence of liquor composition. Water Research, 2, 1968, pp. 555-562.
3. COOPER, R. L. and CATCHPOLE, J. R. The biological treatment of carbonization effluents - IV The nitrification of coke-oven liquors and other trade wastes and the enhancement of biological oxidation of resistant organic compounds by the addition of growth factors to activated sludge. Water Research, 7, 1973, pp. 1137-1153
4. Mixing and aeration in biological treatment plants: a study of six designs of the surface-aerated system. British Carbonization Research Association. Carbonization Research Report 1, Chesterfield 1974
5. A study of the oxygen requirement in the treatment of liquid wastes by the activated sludge process. British Carbonization Research Association, Coke Research Report 66, Chesterfield 1971

ABWASSERREINIGUNG MIT REGENERIERBARER AKTIVKOHLE

von

H. JÜNTGEN und J. KLEIN

Zusammenfassung

Die Reinigung von hochbelasteten Industrieabwässern, wie die aus Kokereien und anderen Kohlenverwertungsanlagen, bereitet vor allem unter dem Aspekt eines zukünftigen Abwasserabgabegesetzes doch noch Schwierigkeiten hinsichtlich des geforderten Reinheitsgrades des in den Vorfluter geleiteten Wassers. Werden technische Anlagen nach biologischen (Belebtschlamm) oder chemischen Verfahren (Extraktion) schon seit vielen Jahren gebaut, so ist ihre Reinigungsleistung doch begrenzt, wobei die Biologie wegen der hohen Gehalte an toxischen Stoffen in derartigen Abwässern noch besonders störanfällig ist. Einen erfolgversprechenden Ausweg für viele Industrieabwässer bietet die Adsorption an regenerierbarer Aktivkohle. Mit dem von der Bergbau-Forschung GmbH entwickelten Verfahren werden die organischen Verunreinigungen nahezu vollständig aus dem Abwasser entfernt. Die guten Ergebnisse einer Versuchsanlage auf einer Kokerei haben zur Planung einer Demonstrationsanlage geführt, die das gesamte Gaskondensat dieser Kokerei reinigen soll. Bei einem Leistungs- und Kostenvergleich zwischen den auf Kokereien üblichen Extraktionsverfahren und dem BF-Verfahren schneidet auf Basis der Ergebnisse der Versuchsanlage letzteres hinsichtlich der Reinigungsleistung und der Betriebskosten, bezogen auf die entfernte Menge an organischer Verunreinigung, günstiger ab als die konventionellen Verfahren.

1. Einleitung

Die Reinigung hochbelasteter Industrieabwässer und die Entfernung biologisch schädlicher Substanzen, die durch den biochemischen Sauerstoffbedarf (BSB), den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) und durch den Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) summarisch gekennzeichnet werden, ist an vielen Stellen der Erde zu einer zwingenden Voraussetzung für die Reinhaltung oder Wiederherstellung von Reinheit und Lebensfähigkeit der natürlichen Gewässer geworden.

Vermochten die natürlichen Gewässer lange Zeit die ihnen zugeführte oxydierbare Materie durch biochemische Vorgänge in ausreichendem Maße abzubauen, so ist ihnen dies heute in hochindustrialisierten Gebieten nicht mehr möglich; das Gewässer "stirbt" oder "kippt", wie es der Wasserfachmann ausdrückt. Dies ist der Fall, wenn mit Abwässern so viel zu oxydierende Substanz eingeleitet wird, daß die Oxydation allen im Wasser gelösten Sauerstoff verbraucht. Dann entsteht Sauerstoffmangel, höhere Lebewesen, wie Fische, können nicht mehr existieren, und die Mikrolebewelt wird anaerob.

Die Abwässer von Kokereien und Kohlenwertstoffgewinnungsanlagen gehören mit zu denjenigen, deren Reinigung problematisch ist. Wegen seiner teils schwer oder nicht-abbaubaren und toxischen Inhaltsstoffe kann es ohne Reinigung nicht dem Vorfluter zugeführt werden. Das Hauptproblem ist die Frage der weitgehenden Entfernung der organischen Inhaltstoffe der Kokereiabwässer, wie Phenole, Naphthalin und andere Aromaten, weiterhin der Cyanide, des freien und gebundenen Ammoniaks sowie suspendierter Feststoffe. Es handelt sich hierbei um Nebenprodukte der Pyrolyse-Reaktion, die sich während der Verkokung von Kohle bilden und dann im NH_3 -Rohwasser (Kohlewasser), Abtreiberwasser, Schlußkühlerwasser aus Ammonsulfat-Anlagen und im Scheidewasser der Leichtöl- und Rohbenzolgewinnungsanlagen vorgefunden werden. Eine Zusammenstellung der Hauptkomponenten des Kokereiabwassers nach dem Teerabscheider, vor dem NH_3 -Abtreiber und nach dem NH_3 -Abtreiber ist in Tabelle I gegeben.

Für die Beseitigung von sauerstoffzehrenden Substanzen aus Kokereiabwässern verfügt man bereits über brauchbare Verfahren, wie die biologische Behandlung nach dem Belebungsverfahren und die Flüssig-Flüssig-Extraktion. Bei der biologischen Abwasserreinigung werden

compounds	condensate (mg/l)	ammoniacal liquor (mg/l)	decanter waste water (mg/l)
NH ₃ (total)	6000 - 8000	8500 - 15000	20 - 4500
NH ₃ (uncombined)	2000 - 6000	8000 - 12000	20 - 1000
CO ₂	2400 - 3900	3000 - 14000	-
H ₂ S	300 - 900	1000 - 5000	2 - 50
HCN	55	200 - 2000	0 - 20
HCNS	50	700 - 1200	0 - 800
phenols	700 - 3200	2000 - 3000	50 - 2500
pyridinebases	200 - 500	100 - 200	-
fix. acids		3400 - 5600	20 - 600
pH-value	8,0 - 9,0	9,0 - 9,5	5,0 - 11,5

Tabelle I: Zusammensetzung des Kokereiabwasser

die organischen Inhaltsstoffe durch Mikroorganismen abgebaut. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion ist eine chemische Grundoperation der Verfahrenstechnik zur Stofftrennung und beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit der zu trennenden Stoffe in einem Lösungs- oder Extraktionsmittel (z. B. Benzol, Äther oder Methylisobutylketon - MIBK).

Obwohl diese biologischen und chemischen Eliminationsverfahren Stand der Technik sind, weisen sie doch erhebliche Probleme bei der Reinigung von Kokereiabwasser auf Vorfluterqualität auf und führen unter dem Aspekt eines in der BRD geplanten Abwasserabgabegesetzes zu Schwierigkeiten hinsichtlich des geforderten Reinheitsgrades. Derzeit wird häufig der Reinheitsgrad durch den BOD₅-Wert charakterisiert. Wie der Tabelle II zu entnehmen ist, gibt es viele Komponenten im

compound in solution (100 mg/l)	TOC (mg/l)	COD _{Mn} (mg/l)	BOD ₅ (mg/l)
NaCl	0	3,3	-
NH ₄ Cl	0	9,1	-
Na ₂ CO ₃	11,3	1,8	-
NH ₄ SCN	15,8	64	-
H ₂ S	0	190	187
HCN	70,5	0,2	0
phenol	76,6	238	178
o-cresol	77,7	173	164
m-cresol	77,7	172	170
pyridine	75,7	0,6	115
benzene	92,5	0,8	0
naphthalene	93,6	23,4	0
anthracene	94,5	16,2	0
Cl-ion	0	5,5	-
SCN-ion	20,7	77,6	-
SO ₃ -ion	0	19,7	-

Tabelle II: Charakteristische Werte von Inhaltsstoffen des Kokereiabwassers

Kokereiabwasser, die einen hohen TOC-Gehalt oder Kaliumpermanganat-Verbrauch verursachen, deren BOD₅-Wert aber Null ist. Dies bedeutet, daß diese Komponenten nicht biologisch abgebaut werden und weiterhin eine Belastung des Wassers mit organischen Substanzen darstellen. Somit ist der biochemische Sauerstoffbedarf (BOD) kein geeignetes Kriterium zur Bewertung der Abwasserqualität.

Andererseits weiß man aus technischen Anlagen zur biologischen Reinigung von Kokereiabwasser, daß ein Phenolabbau nur bei ganz definierten Bedingungen erfolgt. In Tabelle III sind für die drei wichtigsten Komponenten Phenol, Rhodanid und Ammoniak die erlaubten Konzentrationen der Begleitstoffe aufgelistet, die einen biologischen Abbau gerade noch ermöglichen.

temperature: 25 - 35 °C pH-value: 6,5 - 8,0 phenol-content: < 500 mg/l		
compounds to decompose	contraries	limiting values (mg/l)
phenols	ammonium thiocyanate sulphide metal-ions	1700 250 25 5
thiocyanate	ammoniumchloride thiosulphate phenols metal-ions	1000 100 25 5
ammonia	phenols thiocyanate cyanide	50 10 10

Tabelle III: Grenzwertkonzentration der Begleitstoffe im Kokereiabwasser

Eine wesentliche Beschränkung für die Anwendung der Extraktion ist darin zu sehen, daß durch diese Verfahren zwar eine Komponente, z. B. das Phenol, nahezu vollständig entfernt wird, eine Verminderung des TOC-Gehaltes nur begrenzt erfolgt.

So müssen neben den biologischen und chemischen Verfahren physikalische Methoden zur Beseitigung von Wasserbegleitstoffen herangezogen werden. Hier bietet sich vor allem die Adsorption an einem geeigneten Adsorbens, insbesondere an regenerierbarer Aktivkohle, an.

2. Adsorption an Aktivkohle

Aktivkohlen werden schon seit vielen Jahren zur Reinigung von Trink- und Abwässern eingesetzt, wobei der Anwendungsbereich neben der Trinkwasseraufbereitung auf niedrig-konzentrierte Industrieabwässer oder auf tertiäre Reinigungsstufen beschränkt blieb. Der Hauptgrund dieser Beschränkung ist in der Wirtschaftlichkeit der Aktivkohle-Regenerierung zu suchen. Bei hochbelasteten Industrieabwässern ist eine sehr häufige Regeneration erforderlich, die nur dann wirtschaftlich vertretbar ist, wenn nach jeder Regeneration die ursprüngliche Adsorptionsleistung der Aktivkohle wieder erreicht wird und der Verlust äußerst gering bleibt.

Die Bergbau-Forschung GmbH, Essen, die schon seit einigen Jahren an der Entwicklung von Aktivkohlen für geeignete Verfahren zur Luft- und Wasserreinigung arbeitet, hat nun mit finanzieller Unterstützung des Bundesministers für Forschung und Technologie ein kontinuierliches Verfahren zur adsorptiven Abwasserreinigung mit regenerierbarer Aktivkohle entwickelt. Auf Grund von erfolgversprechenden Versuchsergebnisse in Labor- und Technikumsapparaturen ist die Anwendbarkeit des neuen Verfahrens unter Betriebsbedingungen geprüft worden. Während der dreijährigen Betriebszeit einer Versuchsanlage auf einer Kokerei konnten die guten Ergebnisse der grundlegenden Untersuchungen bestätigt werden.

In Abb. 1 sind die Ergebnisse eines siebenmonatigen Dauerversuchs dargestellt. Aufgetragen ist der Gehalt an Gesamtkohlenstoff (TOC) und

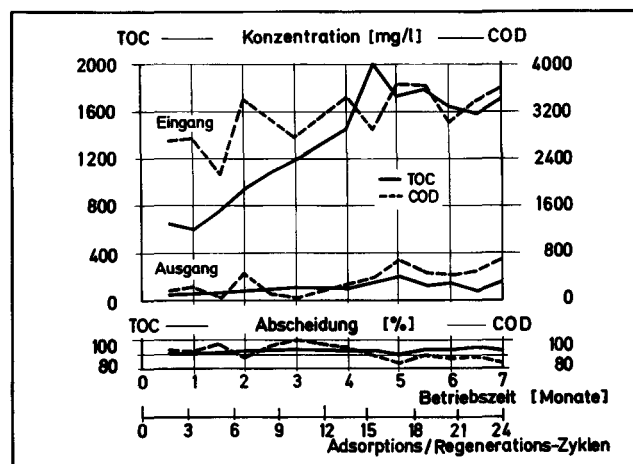


Abb. 1: Ergebnisse der Pilotanlage zur adsorptiven Reinigung von Kokereiabwasser

Kaliumpermanganatverbrauch (COD) im Adsorberein- und -ablauf als Funktion der Versuchszeit. Im Ablauf beträgt der TOC-Gehalt zwischen 50 und 150 mg/l. Dabei handelt es sich vorwiegend um kohlenstoffhaltige Salze, die bei der TOC-Analyse mit erfaßt werden. Im unteren Teil der Abb. 1 ist der jeweilige prozentuale Abbau aufgetragen. Für TOC ergibt sich eine Verminderung zwischen 90 und 95 %, für COD zwischen 88 und 100 %.

Schwankungen in der Zusammensetzung und Konzentration der Abwasserinhaltsstoffe stören die Reinigungsleistung und die Adsorptionskapazität der regenerierten Aktivkohle nicht. Das Verfahren wird vorzugsweise dort Anwendung finden, wo herkömmliche Methoden, wie die mechanische, chemische oder biologische Reinigung, nicht ausreichen. In vielen Fällen wird es lohnenswert und notwendig sein, eine Verfahrenskombination anzustreben, wobei die Reihenfolge der Einzelverfahren von den jeweiligen Abwasserinhaltsstoffen abhängt.

Das Adsorptionsverfahren zeichnet sich vor allem durch folgende Vorteile aus:

1. unmittelbare Behandlung des Abwassers ohne vorherige Verdünnung,
2. geringer Platzbedarf,
3. keine Störanfälligkeit gegenüber Schwankungen in Konzentration und Menge des Abwassers,
4. schnelle Anpassung an den Betriebsrhythmus,
5. keine Nachbehandlungsprobleme, wie Deponien, Schlamm o.ä.

3. Beschreibung des BF-Verfahrens

Die Prototypanlage, deren Schema in Abb. 2 dargestellt ist, besteht aus drei Prozeßstufen:

1. dem Vorbehandlungsteil
Entfernung der mechanischen Verunreinigungen durch eine Mehrschichtfiltration
2. der Adsorptionsstufe
adsorptive Entfernung der organischen Abwasserinhaltsstoffe
3. der Regenerationsstufe
Regenerierung der im Adsorber beladenen Aktivkohle.

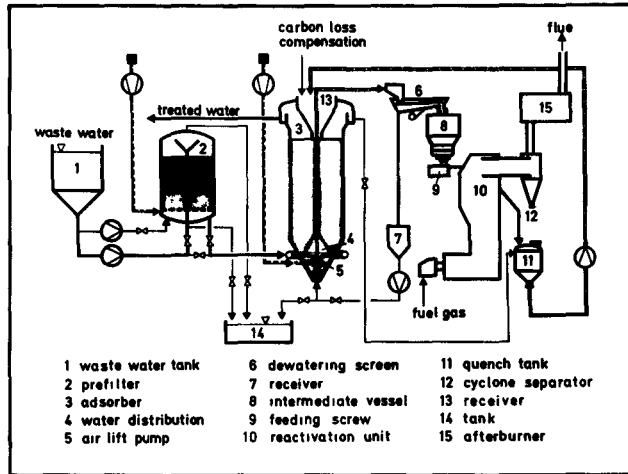


Abb. 2: Schema des BF-Verfahrens zur adsorptiven Abwasserreinigung

Das mittels einer Pumpe einem Rohwasserbehälter (1) entnommene Abwasser durchläuft das Mehrschichtfilter (2) von oben nach unten, wird nach erfolgter mechanischer Vorreinigung von unten nach oben durch den Adsorptionsreaktor (3) geführt und fließt gereinigt ab. Die Aktivkohle durchwandert den Adsorber im Gegenstrom von oben nach unten. Sie wird, über eine TOC-Analyse gesteuert, aus dem Adsorber mit einer speziellen Abzugsvorrichtung kontinuierlich abgetragen und hydraulisch über ein Vibro-Spaltsieb (6) in eine Vorlage gefördert. Das zum Aktivkohletransport verwendete Wasser fließt zum Adsorber zurück. Die Steuerung des Aktivkohleabzugs über die TOC-Messung garantiert die gewünschte Qualität des ablaufenden Reinwassers und eine hohe Beladung der Aktivkohle mit Abwasserinhaltsstoffen. Aus der Vorlage wird die beladene Aktivkohle mittels einer Dosiereinrichtung (9) dem Wirbelschichtofen (10) zugeführt. Die Regeneration erfolgt bei Temperaturen zwischen 750 - 900 °C, wobei die erforderliche Wärme- und Gasmenge durch die unterstöchiometrische Verbrennung von Koksofengas erzeugt wird.

Die Produktgase werden durch Nachverbrennung (15) gereinigt und die Abgase im Kamin abgeleitet.

Nach Durchlaufen des Wirbelschichtofens wird die regenerierte Aktivkohle in einem Behälter (11) gekühlt, gleichzeitig benetzt und dann zum Adsorber zurückgeführt.

4. Kostenvergleich

Die bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse erlauben einen Kostenvergleich mit den derzeit für Kokereiabwasser üblichen Behandlungsmethoden, vor allem der Extraktion, anzustellen.

Für einen solchen Kostenvergleich muß eine gleiche Leistung der zu vergleichenden Verfahren zugrunde gelegt werden. Eine Entphenolungsanlage nach dem Benzol-Lauge- oder Extraktionsverfahren (Eluiermittel: Äther, MIBK u.ä.) entfernt wohl die Phenole zu 95 bzw. 99 %, der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) ist im behandelten Gaswasser aber nur um 65 bzw. 52 % reduziert.

Einen Leistungsvergleich verschiedener Entphenolungsverfahren zeigt Tabelle IV.

Tabelle IV: Reinigungsleistung von Entphenolungsverfahren

Verfahren	Entfernung von	
	Phenol	TOC
Benzol-Lauge	95 - 95 %	maximal 65 %
Extraktion (Äther, MIBK u.ä.)	97 - 99,0 %	52 - 55 %
Adsorption	mind.99,0 %	mind. 92 %

In der Tabelle V sind die Verfahrenskosten für einen Durchsatz von $30 \text{ m}^3/\text{h} = 720 \text{ m}^3/\text{d}$ verglichen. Dabei sind die Kosten einmal bezogen auf m^3 Abwasser, zum anderen auf kg entfernten TOC. Weiterhin sind die Kosten angegeben, die sich ergeben, wenn für die Restverunreinigung eine Abwasserabgabe nach dem derzeit in der BRD im Entwurf vorliegenden Abgabegesetz gezahlt werden soll. Die Tabelle zeigt als Ergebnis, daß bei Einbeziehung einer Abwasserabgabe das Adsorptionsverfahren das günstigste ist. Dies gilt ebenfalls für die Kosten pro kg entfernten TOC. Eine Gutschrift für Phenol wurde nicht berücksichtigt. Auch beim Adsorptionsverfahren ist eine Phenolrückgewinnung möglich.

Tabelle V: Vergleich der Betriebskosten von Entphenolungsanlagen
(Durchsatz 720 m³/d)

V e r f a h r e n	Bewertung	TOC-Gehalt	
		1000 mg/l	2000 mg/l
Benzol-Lauge-Verfahren	DM/m ³ Abwasser	2,40	2,70
	DM/kg entf. TOC	3,70	2,08
	DM/m ³ Abwasser (inkl. Abgabe)	2,93	3,77
Extraktionsverfahren (Pulsationskolonne) Eluiermittel: Äther, MIBK u.ä.	DM/m ³ Abwasser	3,08	3,08
	DM/kg entf. TOC	5,95	2,96
	DM/m ³ Abwasser (inkl. Abgabe)	3,84	4,60
Adsorption (BF)	DM/m ³ Abwasser	2,35	3,35
	DM/kg entf. TOC	2,55	1,80
	DM/m ³ Abwasser (inkl. Abgabe)	2,46	3,58

Die Gesamtkosten für die adsorptive Reinigung steigen mit dem Gehalt an Verunreinigungen pro m³ Abwasser, sie fallen jedoch pro t entfernten CSB/TOC. So kostet z. B. die Entfernung einer Tonne CSB bei einem TOC von 1000 mg/l 840 DM, während für einen TOC-Gehalt von 5000 mg/l nur noch 530 DM errechnet werden.

Das gereinigte Kokereiabwasser kann als Brauchwasser z. B. zum Kokslöschen wiederverwendet werden. Beim Löschprozeß gehen im Durchschnitt 0,45 m³ Wasser je t Koks durch Verdunstung verloren. Da beim halbdirekten Ammoniakgewinnungsverfahren etwa 0,27 m³ Abtreiberabwasser je Tonne gewonnenem Koks anfallen, brauchen nur noch 0,18 m³ Frischwasser zum Löschen ergänzt zu werden. Beim indirekten Ammoniakgewinnungsverfahren dagegen kann der Gesamtlöschwasserverlust durch das gereinigte Abwasser gedeckt werden.

5. Untersuchungen an Abwasser aus Kohlevergasungsanlagen

Die derzeitige Energiesituation hat unter anderem auch dazu geführt, daß die Vergasung von Kohle wieder aktuell geworden ist. Deshalb gewinnt auch die Reinigung des beim Vergasungsprozeß entstehenden Abwassers an Bedeutung. Es ist bekannt, daß bei der Vergasung von Kohle mit Wasserdampf Teere entstehen, die vom überschüssigen Dampf

mitgeführt werden und, soweit sie wasserlöslich sind, zu organischen Verunreinigungen im Kondensat führen. Bei den früher betriebenen Vergasungsanlagen erfolgte eine Reinigung des Kondensats durch eine Extraktion, die ca. 50 - 60 % der organischen Verunreinigung aus dem Abwasser entfernte. Durch die heutigen verschärften Auflagen der Wasseraufsichtsbehörden ist eine solche Abwasserreinigung nicht mehr ausreichend, so daß andere Verfahren angewendet werden müssen. Da jede Abwasserreinigung teuer ist und somit die Wirtschaftlichkeit eines Produktionsbetriebes belastet, ist besonders eine Kreislauf-führung des Wassers anzustreben, wodurch die Menge des abzuleitenden Abwassers und die des benötigten Frischwassers stark reduziert werden könnte.

Es ist uns gelungen, zwei repräsentative Abwasserproben aus in Betrieb befindlichen großtechnischen Kohlevergasungsanlagen nach dem Lurgi-Druck-Verfahren zu erhalten, mit denen Untersuchungen zur adsorptiven Reinigung durchgeführt werden konnten. Zunächst wurde von den beiden Abwässern eine möglichst vollständige Analyse gemacht, wobei neben den für Abwasseranalysen üblichen Werten, wie TOC, CSB, BSB₅, Phenol etc. auch die Gehalte an Fettsäuren, Pyridinbasen und anderen organischen und anorganischen Substanzen bestimmt wurde. Tabelle VI enthält eine Durchschnittsanalyse von den beiden oben genannten Abwasserproben.

		Probe 1	Probe 2
TOC - entgast -	(mg/l)	4.800	5.500
CSB	(mg O ₂ /l)	15.900	12.100
KMnO ₄ -Verbrauch	(mg KMnO ₄ /l)	40.300	33.950
TOD	(mg O ₂ /l)	20.500	20.500
BSB ₅	(mg O ₂ /l)	6.600	6.700
Gesamt-Phenole	(mg/l)	3.300	4.000
Phenole (wdf)	(mg/l)	2.720	3.230
Rhodanid-Ionen	(mg/l)	700	300
Gesamt-Ammoniak	(mg/l)	3.160	2.500
Ammoniak - frei -	(mg/l)	686	2.100
Eindampfrückstand	(mg/l)	11.800	3.800
Glührückstand	(mg/l)	442	400
pH-Wert		8,6	9,4
Gesamtfettsäuren (berechnet als Essigsäure)	(mg/l)	650	867
Pyridinbasen	(mg/l)	100	277
Amine	(mg/l)	1.530	1.550

Tabelle VI: Durchschnittsanalysen von Vergasungsabwässern

Der hohe TOC-Gehalt von 5400 und 6000 mg/l macht es fraglich, ob für eine derartiges Abwasser eine adsorptive Reinigung aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu empfehlen ist. Erste Durchflußversuche haben aber gezeigt, daß eine relativ gute Reinigungsleistung zu erzielen ist. Es lassen sich Beladungen von 150 - 170 kg C/m³ Aktivkohle erreichen. Derzeit werden weitere Durchflußversuche durchgeführt, um umfangreicheres Datenmaterial für eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zur Verfügung zu haben.

6. Weitere Einsatzmöglichkeiten

Wie am Beispiel des Kokereiabwassers gezeigt, kann das Aktivkohleverfahren zur Reinigung hochbelasteter Abwässer Anwendung finden. Weitere Anwendungsgebiete sind neben den Kohleverwertungsanlagen, wie z. B. die Kohlevergasung, auch die Industriezweige, die vorwiegend organische Substanzen in ihre Prozeßabwässer eintragen. In Tabelle VII sind die Möglichkeiten der Aktivkohleanwendung in der Abwasserreinigung sowie der derzeitige Stand der von der Bergbau-Forschung durchgeführten Versuchs- und Entwicklungsarbeiten dargestellt.

Für die Reinigung von Kokereiabwässern sind zur Zeit zwei Anlagen in der Bundesrepublik und in Italien im Bau, die Anfang 1976 in Betrieb gehen werden.

Die Abb. 3 zeigt im Modell die Prototypanlage für die Reinigung des gesamten Gaskondensats einer Kokerei mittlerer Kapazität mit 30 m³/h Abwasserdurchsatz.

Industriezweig	Abwasserart	Schadstoff	Stand der Entwicklung		
			Labor	Technikum	Betrieb
Kokerei	Gaskondensat	Cyanid, Rhodanid, Phenole, Pyridinbasen	■	■	■
Kohlevergasung	Gaskondensat	Cyanid, Rhodanid, Phenole, Pyridinbasen, Fettsäuren	■	■	
Holzverkohlung	Gaswaschwasser	Fettsäuren, Phenole, Alkohol, Methanol	■		
Erdöl	Bohrwasser, Daswaschwasser, Säure-Kondensate	Öl emulsion, Naphthensäuren, Phenole, Sulfonate	■		
Chemie Petrochemie	Prozesswasser	Phenole, Methanol, Benzol, Toluol, Xylol	■	■	
Stahlwerk	Gichtgas-Waschwasser	Cyanide, Phenole, Teerbestandteile			
Verarbeitung von Eisen und Stahl	Kühl-, Beizlaugen, Spülwasser	Netz-Schmiermittel, Cyanide, Beizen, Kohlenwasserstoffe, Lösungsmittelreste			
Zellstoff	Sulfitablauge	Methanol, Cymol, Furfural, lösliche Kohlehydrate, Ligninsulfonsäuren	■	■	
	Brüden-, Kocherkondensate	Mercaptane, Sulfide, Alkohole, Terpene, Lignin, Harzsäuren, Ligninsulfonsäuren		■	
Kunstseide	Prozesswasser	Xantogenate, Alkali, Hemizellulosen			
Textil Färberei	Prozesswasser	Wasch-, Netzmittel, Egalisiermittel, Fettsäuren, Appretur, Trilon, Farbstoffe		■	
Waschanstalt		Waschmittel, Carboxymethylzellulose, Enzyme		■	
Sonstige	Prozesswasser	mit bevorzugt unpolaren Inhaltsstoffen			

Tabelle VII: Möglichkeiten der Aktivkohle-Anwendung in der Abwasserreinigung

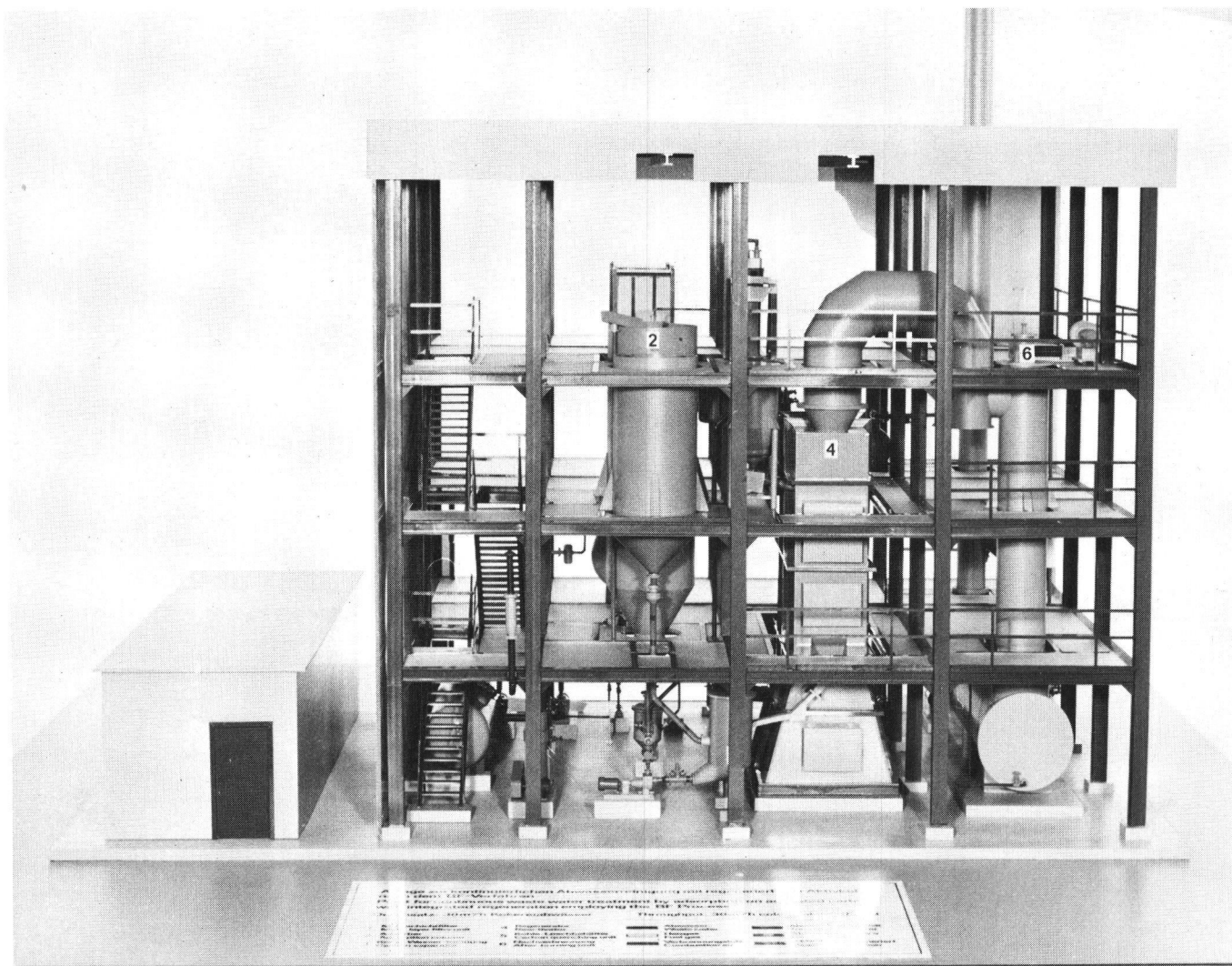


Abb. 3: Prototypanlage

BIOLOGICAL TREATMENTS OF COKE OVEN WATERS: LABORATORY EXPERIMENTS

G. Garrasi (*)

(*) Centro Sperimentale Metallurgico S.p.A. - Roma

The experience acquired by the Centro Sperimentale Metallurgico in the field of biological purification treatment of wastes is a quite recent one.

However, we thought it helpful to review the experiences made and the problems faced in the short time elapsed from the beginning of our activity up to the present day.

In effect, only two years ago the Centro Sperimentale Metallurgico began to take an interest in biological treatments.

This was necessary to assist the associated companies in the starting of their installations for the biological purification of their effluents, particularly those deriving from coking processes.

The following is therefore the history of our work in these last two years and though not being a novelty from a scientific viewpoint, it is all the same an example of bringing up a subject by chemists with no specific microbiological knowledge, as in our case.

Our experience is a modest one, as compared to that of all the other rapporteurs, however we hope it may be useful to those who have been facing this kind of problems from a short time.

2. - LABORATORY PILOT PLANTS

The first problems we had to face were of organizational character:

- selection of the type of pilot-plant
 - volume of the plant
 - kind of aeration system
 - type of quite accurate feed pumps
 - type of sludges to be inoculated
- together with a lot of minor details.

The experiments started with a small glass plant having an aeration tank of about 3.5 liters, a settling tube of about 3 liters, a submersed aerator consisting of a sintered glass disc.

The feeding of the liquid to be treated was made by an accurate piston pump which provided a feed from 60 ml/h up to 160 ml/h. The recycling of sludge was made through an air pump.

After verifying the performances of the first plant two additional ones were built; later, it was deemed convenient to reduce the volume of the settling tube to about 1 liter, in order to minimize the amount of reaction volume represented by the lower part of the settling tube and to have a more accurate measurement of the reaction volume.

The Figs. 1, 2 show the glass version of the biological laboratory plants. A more recent version of the pilot plants was made of plexiglass (polymethylmetacrylate).

The aeration vessel was increased to the volume of 10 liters while the settling tube has 1 liter capacity (Fig. 3).

This new version enabled us to use less expensive feed pumps because of the higher flows required.

From the first experiences, it appeared to us that, in our case, the plant capacity depended from the amount of liquid to be studied, that was possible to preserve at low temperature in laboratory.

Fig.4 shows the whole set of biological laboratory pilot plants

at the Centro Sperimentale Metallurgico.

3. - LABORATORY CONTROL EQUIPMENT

As known, during the experiences, different parameters must be kept under control: pH, suspended solids (MLSS), C.O.D., B.O.D., T.O.C., together with such specific parameters as phenols, thiocyanates and of course any other possible components.

Figs. 5-10 show the equipment currently used in the course of our experiences:

- A set of reactors for the determination of the Chemical Oxygen Demand with potassium dichromate (Fig. 5).
- An incubator for the determination of the Biochemical Oxygen Demand by the dilution method (Fig. 6).
- A small equipment for the determination of the Biochemical Oxygen Demand by the manometric method (Fig. 7).
- Fig. 8 shows a Total Organic Carbon Analyser. This instrument proved to be very useful and it makes it possible to reduce as much as possible the number of determinations of the Chemical Oxygen Demand by the chemical way. In effect, a T.O.C. measurement can be obtained in only five minutes against 4 hours which are required for the determination of Chemical Oxygen Demand (C.O.D.) by the dichromate method.
- Fig. 9 shows a High Speed Centrifuge through which the sludges are separated from the suspension in order to determine their weights. This operation is very quick: 100 ml suspension are centrifuged at 5.000 rounds per minute for 10 minutes. The supernatant is discarded and the separated sludges are entirely moved to a weighted filter which after a short dropping is dried at 110 degree centigrades. Previously, the measurement was made by vacuum filtration or by a pressure filter; in both cases with great difficulties and for many hours. The centrifuge allows the whole operation to be done at the same time on six samples in 15 minutes.

- Fig. 10 shows the Voith Respirometer.

This instrument enables to measure automatically the Biochemical Oxygen Demand through a respirometric way, to determine the time and the acclimatization conditions for biological sludges as also many other useful informations for the studies on biological treatments.

4. - EXPERIENCES ON BIOLOGICAL TREATMENT OF COKE OVEN LIQUORS

The first experiments on the biological treatment of coke oven liquors were made on synthetic composition in order to verify the effects of various constituents and to become somewhat familiar with the treatment.

After a few months of such preliminary work, the experimentations started on waters deriving from an industrial plant for which the installation of a treatment plant has been foreseen.

Our task was to control the degree of purification which would have been attained by the biological treatment, to find out the best processing conditions and to supply the plant's technicians with as many information as possible.

Therefore a series of experiences were conducted on treatment and in the course of the same a few important parameters were determined: pH, dilution ratio to industrial water, retention time at the different dilutions, acclimatization times of the sludges, etc. (the inoculum was taken from a domestic sewage treatment plant).

The experiments were made keeping under control the concentrations of some parameters at the outlet, as for instance phenols and thiocyanates as also other general parameters.

Table I shows the composition of a coking effluent as far as the most ordinary parameters are concerned.

After various trials it was found that the best dilution conditions which produced no toxic effects were those corresponding to the ratio of one part of liquor to two parts of industrial water (0.33).

At this dilution the concentration of ammonium ions is largely below the limit of 2.000 mg/l where a slowing down of the treatment occurs. Also the concentrations of such other inhibitors as for instance pyridinic bases are equally low.

Fig. 11 shows the course of the concentrations of phenols and thiocyanates during the treatment at various retention times.

On the abscissas the times are indicated in hours, while the ordinates indicate thiocyanates and total phenols on the left and on the right respectively.

The experience showed that a retention time of about 50 hours ensured a sufficient depuration.

However, the diagram indicated that even at lower retention times, fairly good depurations can be obtained, chiefly if the amount of sludge is quite high, as has been verified in other experiments.

Table II shows the results obtained with retention times of 50 hours (which are those used for the industrial plant) with an amount of suspended solids (MLSS) of about 2.000 mg/l.

Actually, the operating conditions of the industrial plant are easier because the effluent before being biologically treated undergoes a treatment of alkaline stripping in order to remove ammonia.

In this operation part of toxic compounds (for example, pyridinic bases) are removed, which makes easier the biological treatment.

The results of the experiments underway, we could not include in this short report, indicate that it is possible to operate even with retention times considerably lower than those previously indicated (may be, even 20 hours).

During our short trial on the industrial plant, we also had the opportunity of verifying, on an experimental basis, the negative effect to the treatment, induced by any tar present and by the calcium coming from the stripping tower.

In effect, it is known that tar must be completely removed and to reduce as much as possible the amount of lime used in the stripping process to avoid any incrustation of the sludges with a resulting increase in their weight and reduction of activity.

Now references is shortly made to an interesting experiment where a treatment was started inoculating the pilot plant with a suspension prepared from top soil.

It is known that the plant must be inoculated, and this can be made by means of:

- sludges drawn from a similar plant;
- sludges coming from a domestic sewage treatment plant;
- sludges drawn from down the receiving water (river, lake, sea);
- lyophilized commercial products consisting of bacteria particularly acclimatized to the treatment of certain organic matters.

However, the use of ordinary soil proved to be a very practical and convenient means.

This fact is known to most biologists and certainly to many of those present here.

We wanted to try it because this method might be useful in those cases where an industrial plant is to be started or started again and for which the systems mentioned above cannot be used because of various reasons.

The experiment of which mention will be made was carried out on a synthetic composition. However, it seems to us a very interesting one.

The pilot plant was inoculated with a fine suspension of top soil (garden soil). The initial concentration of suspended solids (inorganic matter + organic matter) was about 3.000 mg/l.

The sludge concentration at the end of the experiment was higher than 5.000 mg/l.

Fig. 12 shows the behaviour of phenols and thiocyanates during this experiment. The course is the same as that previously indicated.

After a relatively short period of acclimatization ($t_r = 46^h$) (see thiocyanates curve) the treatment was started with the results shown.

The retention time was progressively reduced until it attained a value of 7 hours. At this retention time it was noted that thiocyanates at the outlet show an increasing trend.

However, phenols keep on very low levels.

Certainly, with waters from industrial source it will be impossible to attain the purification degree obtained with synthetic compositions at the retention time of seven hours, because of the inhibiting effect of toxic components which exert their negative influence and impose higher treatment operation times.

- ACKNOWLEDGEMENTS

We wish to thank Mr. Cooper and Mr. Catchpole from the British Coke Research Association for the many helpful advices they gave us when we visited Chesterfield about two years ago. Their experiences are a reliable reference point to us.

Roma, 8/10/1976

GG/sp

Table I - Composition of a coke oven liquor (most common components)

	mg/l
NH_4^+	3100
Phenols	690
CN^-	50
CNS^-	370
S^{--}	132
$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	300
B.O.D.	> 3500

Table II- Biological treatment of coke oven waters
(retention time = 50 hours - dilution 0,33)

	influent (mg/l)	effluent mg/l	% depur.
NH_4^+	931	900	3,3
Phenols	200	10	95,5
CN^-	17	0,5	96,7
CNS^-	110	1	99
S^{--}	44	0,4	99
$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	100	ass.	100
B.O.D.	990	50	95

inoculation: domestic sewage sludge

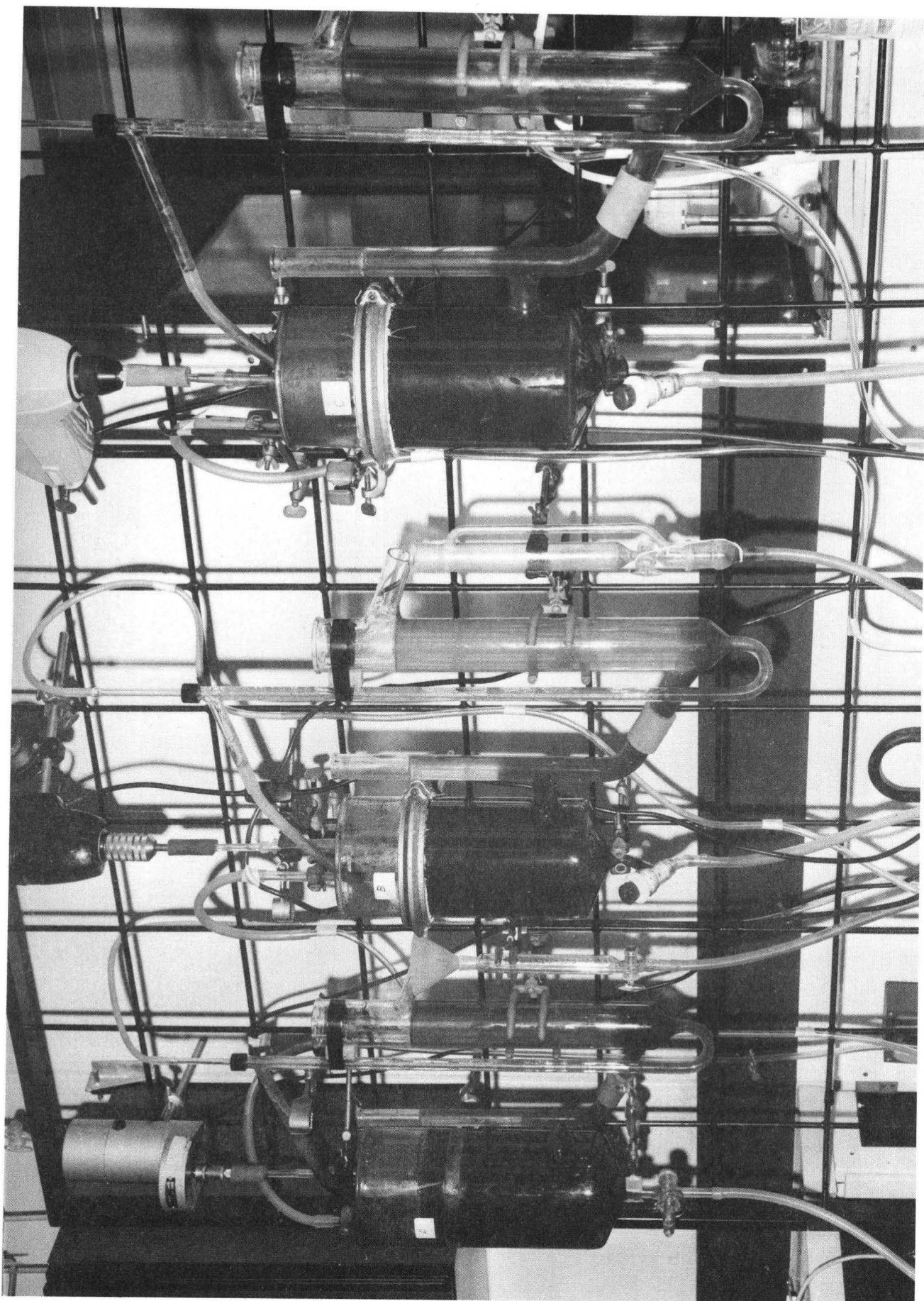


Fig. 1 - A set of biological laboratory pilot plants (glass)

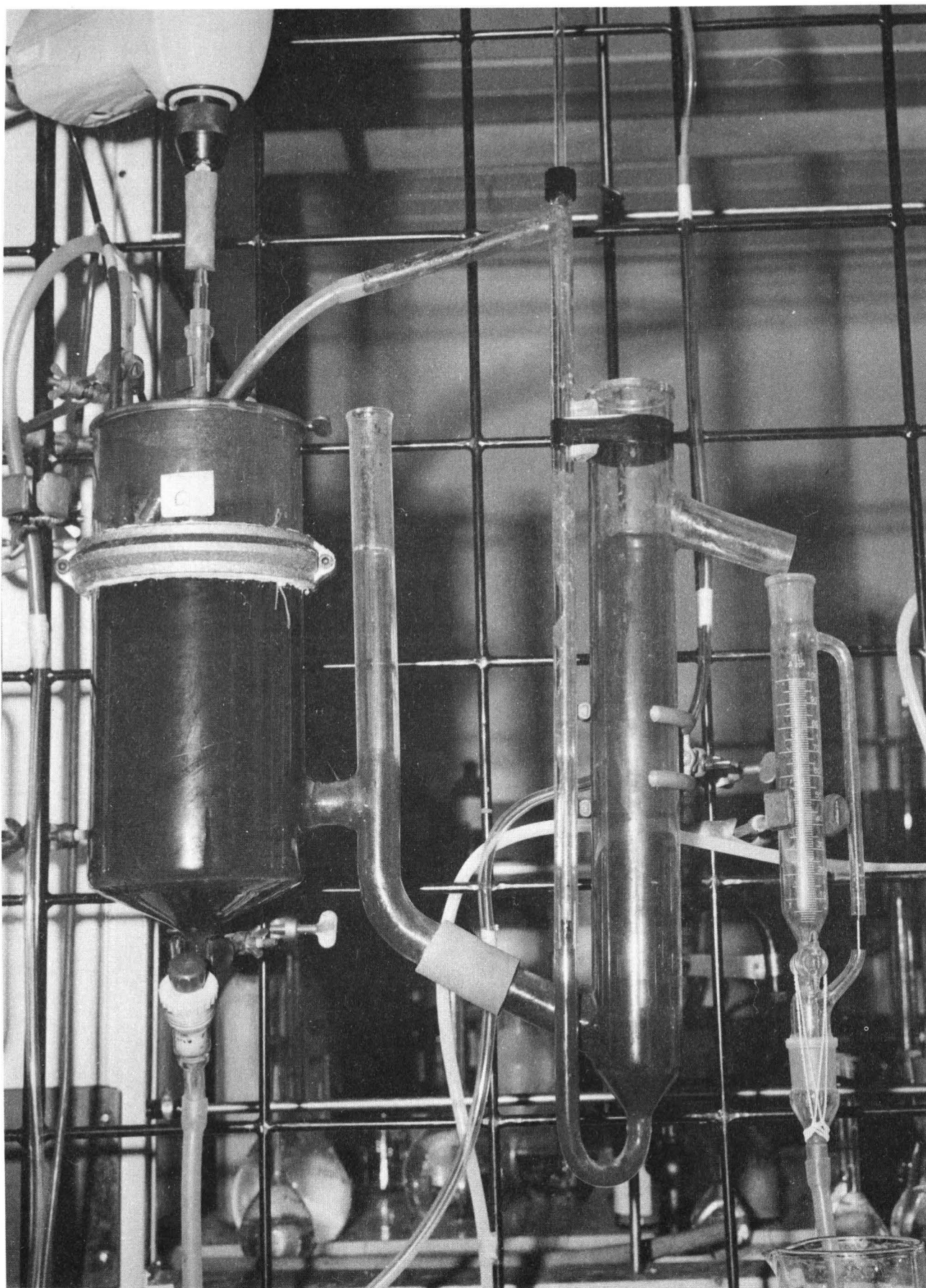


Fig.2 - Laboratory pilot plant (glass): aeration basin 3,5 liters, volume settling tube 1 liter volume.

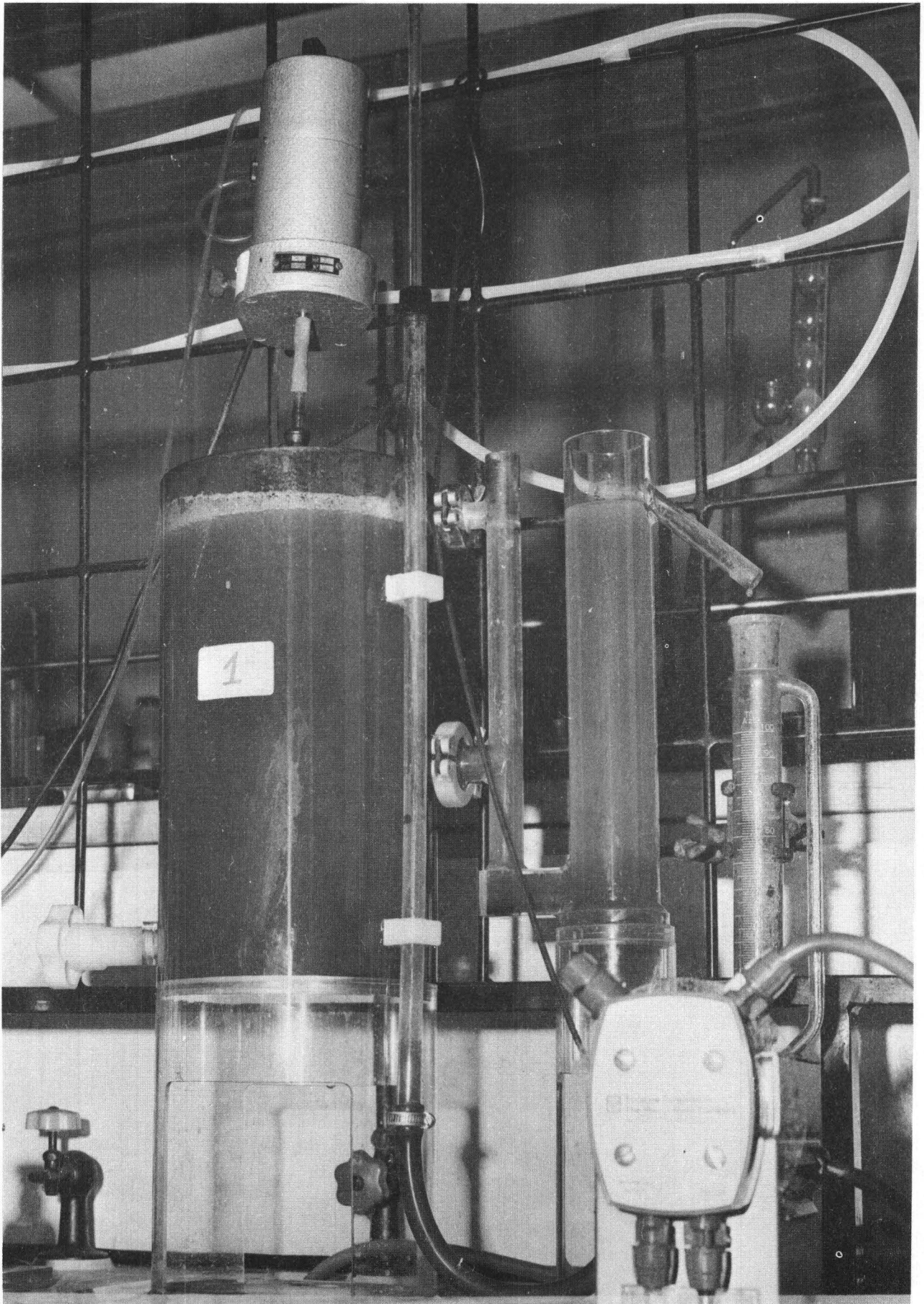


Fig.3 - Plexiglass laboratory pilot plant: aeration basin 10 liters volume
sedimentation tube 1 liter volume.

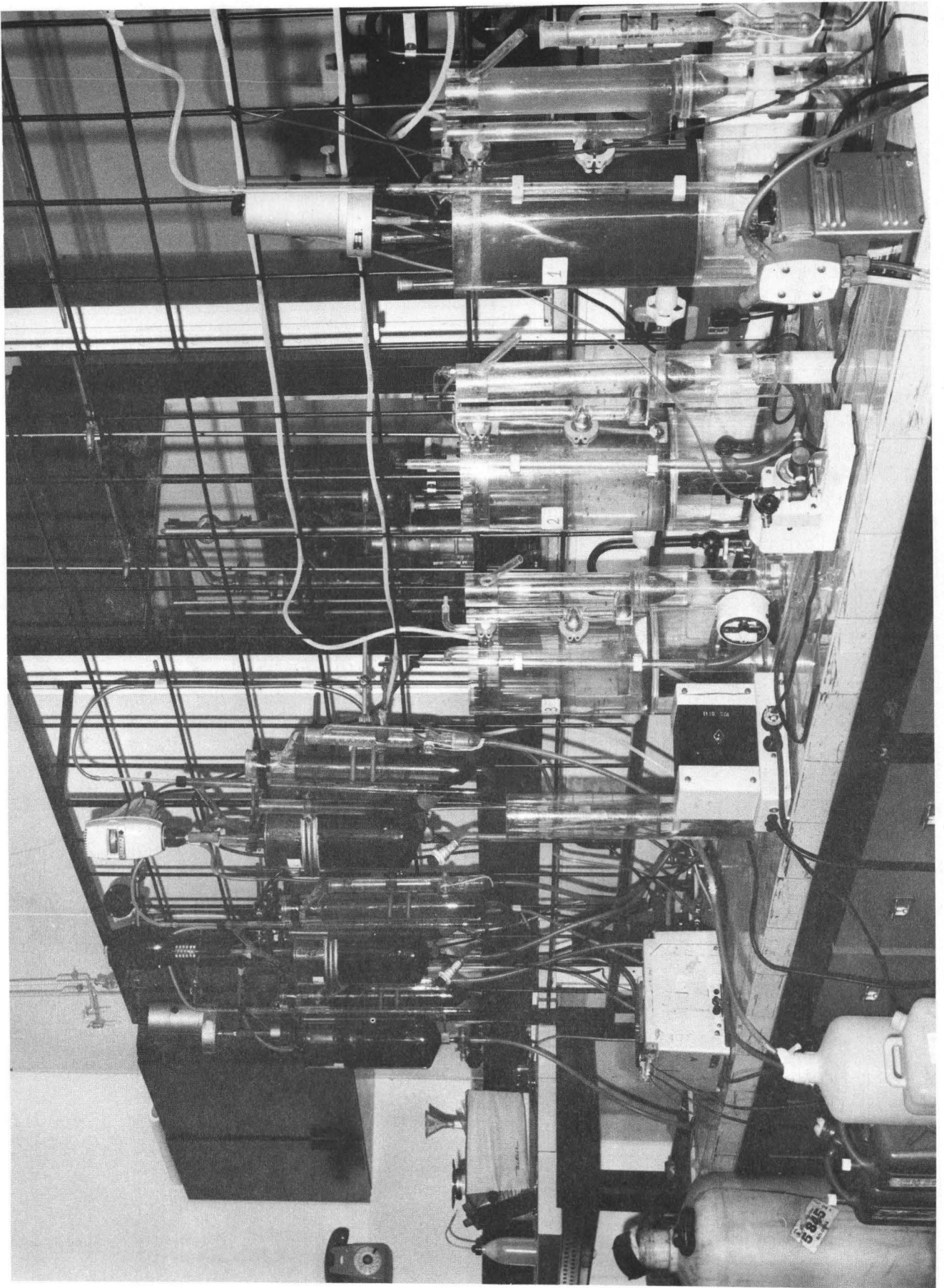


Fig.4 - The whole set of laboratory biological pilot plants at the Centro Sperimentale Metallurgico.

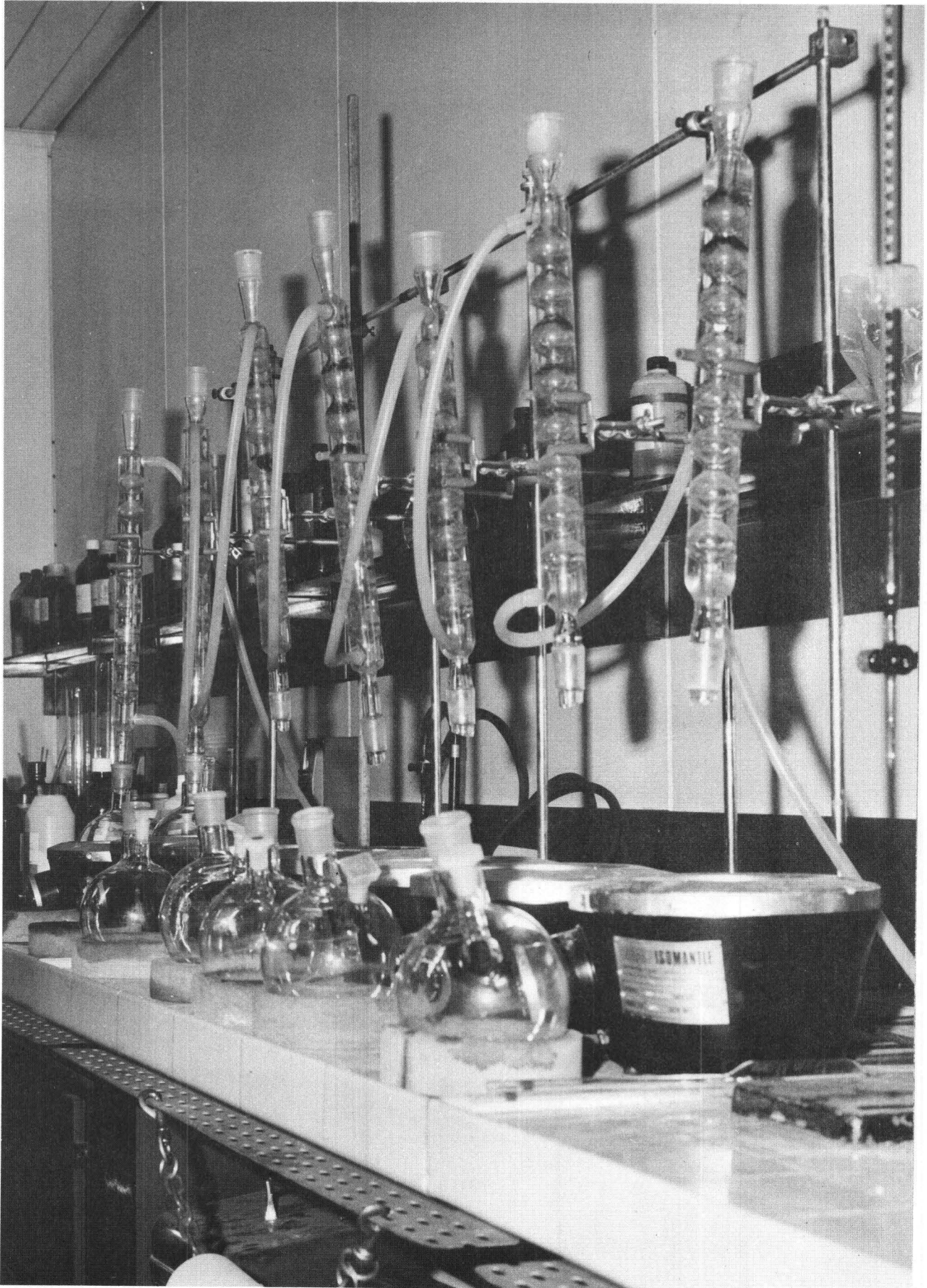


Fig.5

A set of reactors for the determination of the Chemical Oxygen Demand (potassium dichromate method).

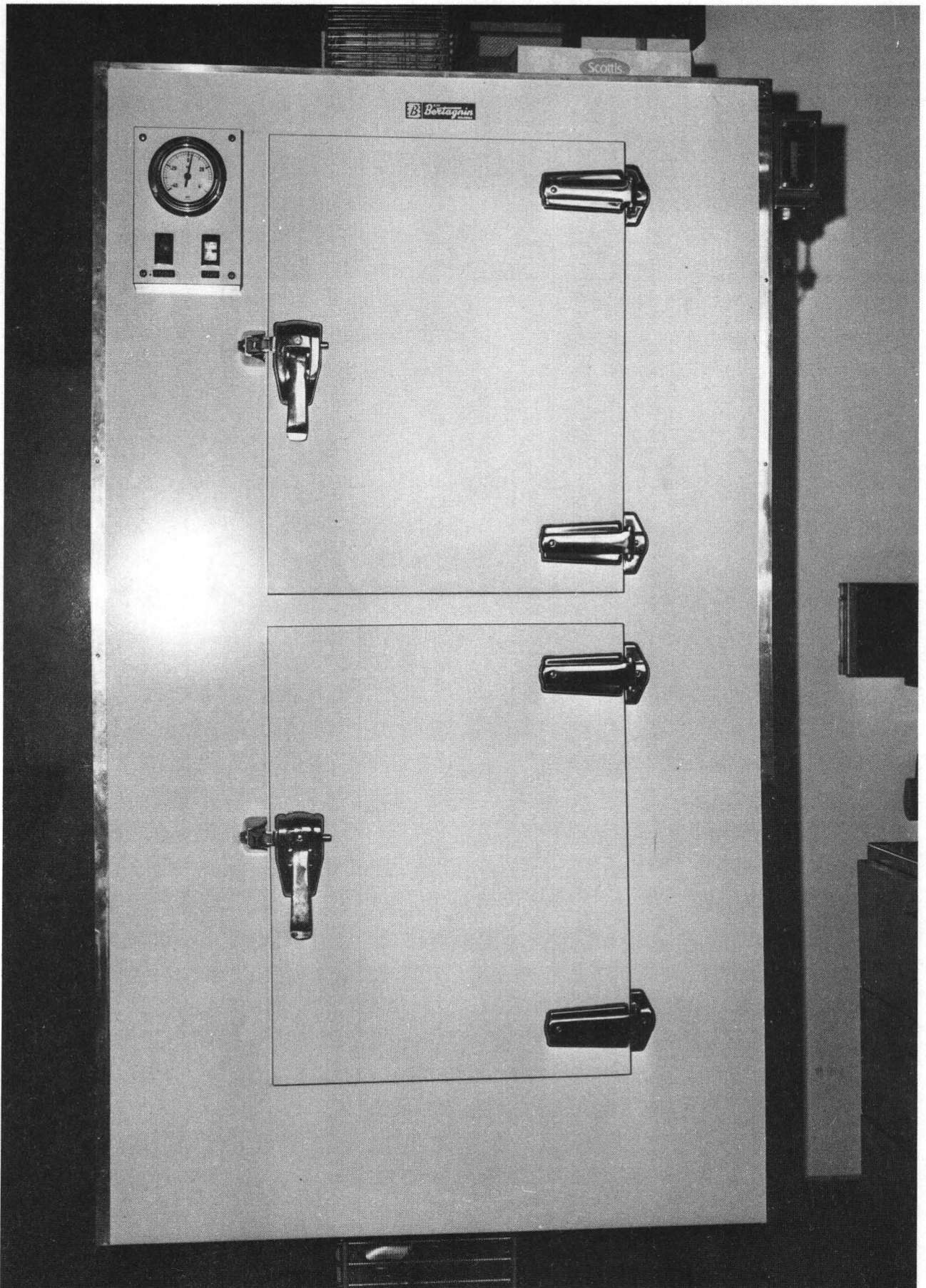


Fig.6 - Incubator used for the determination of the Biochemical Oxygen Demand (dilution method).

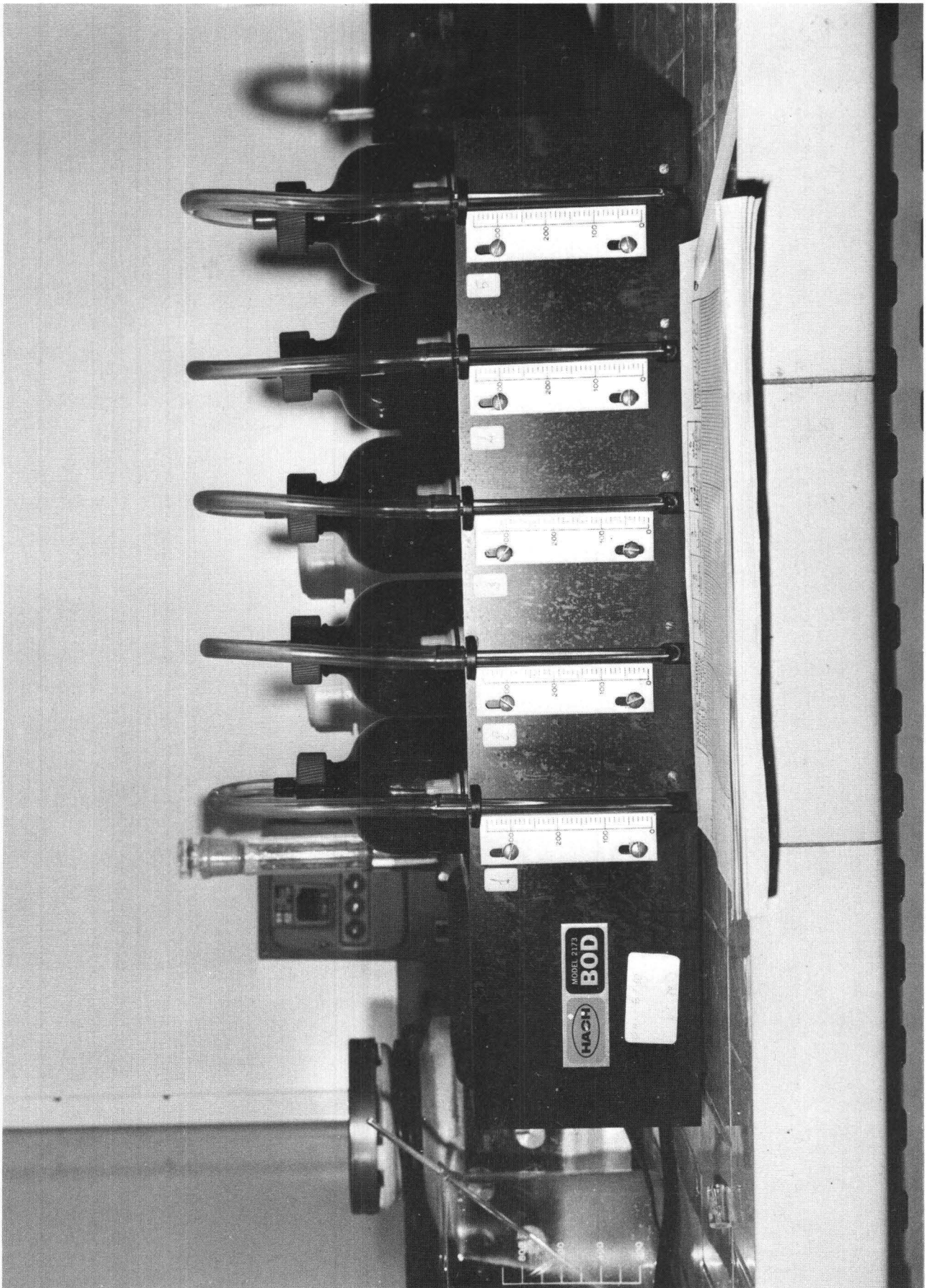


Fig.7

A small equipment for the determination of the Biochemical Oxygen Demand (manometric method).



Fig.8 - Total Organic Carbon Analyzer

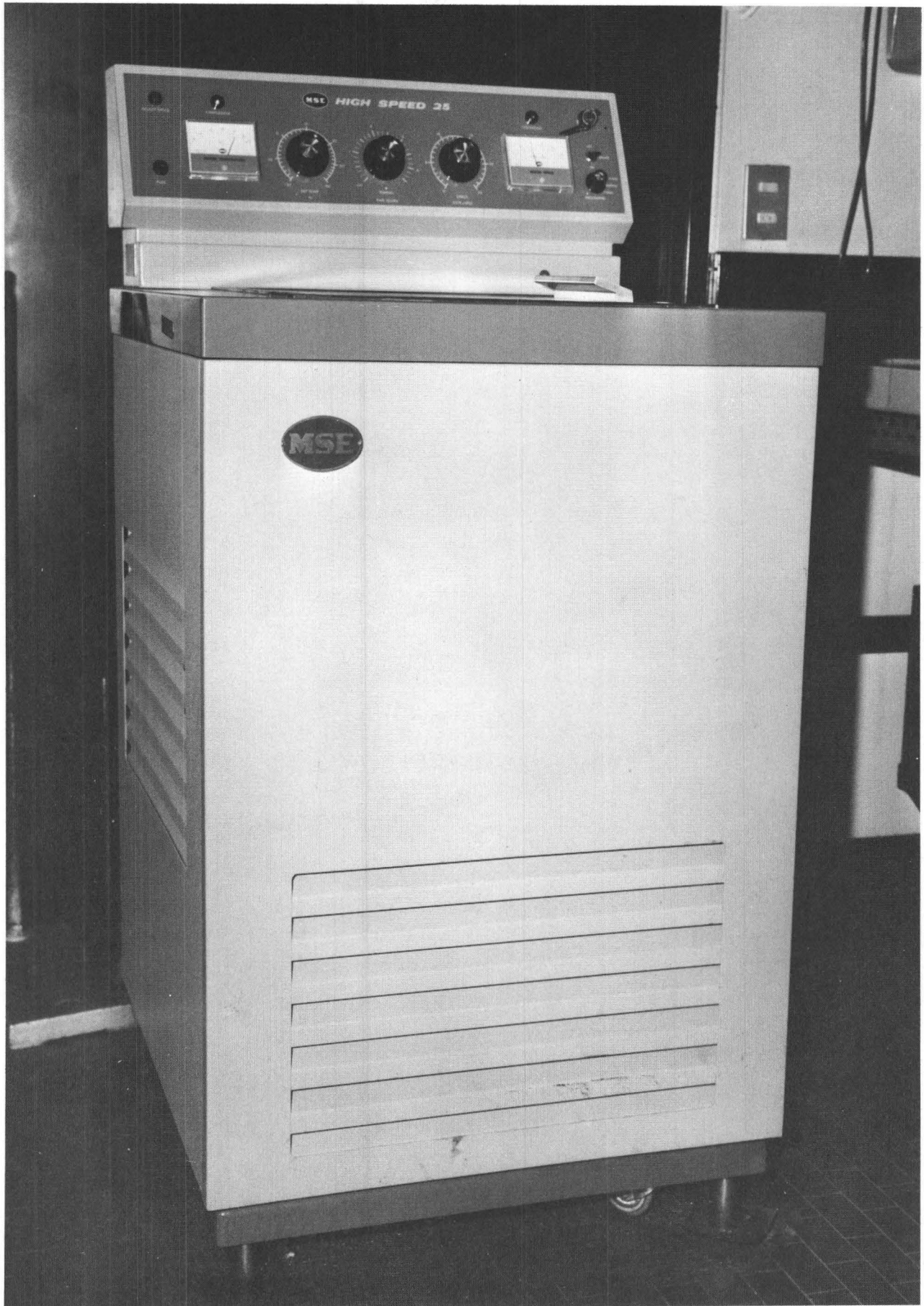


Fig.9 - High Speed Centrifuge.

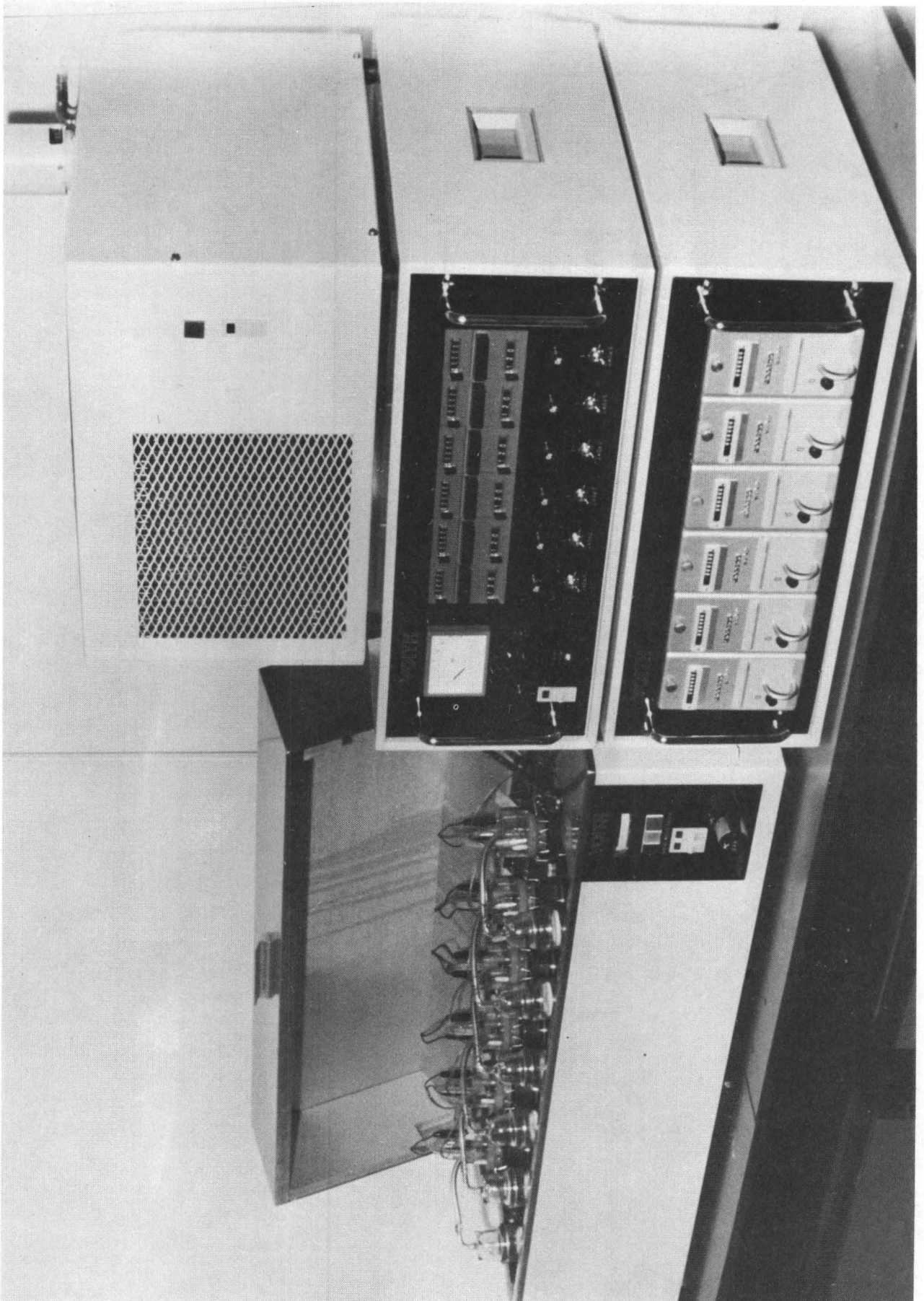


Fig.10 - Voith respirometer for the automatic determination of Biochemical Oxygen Demand and of sludge respiration curves.

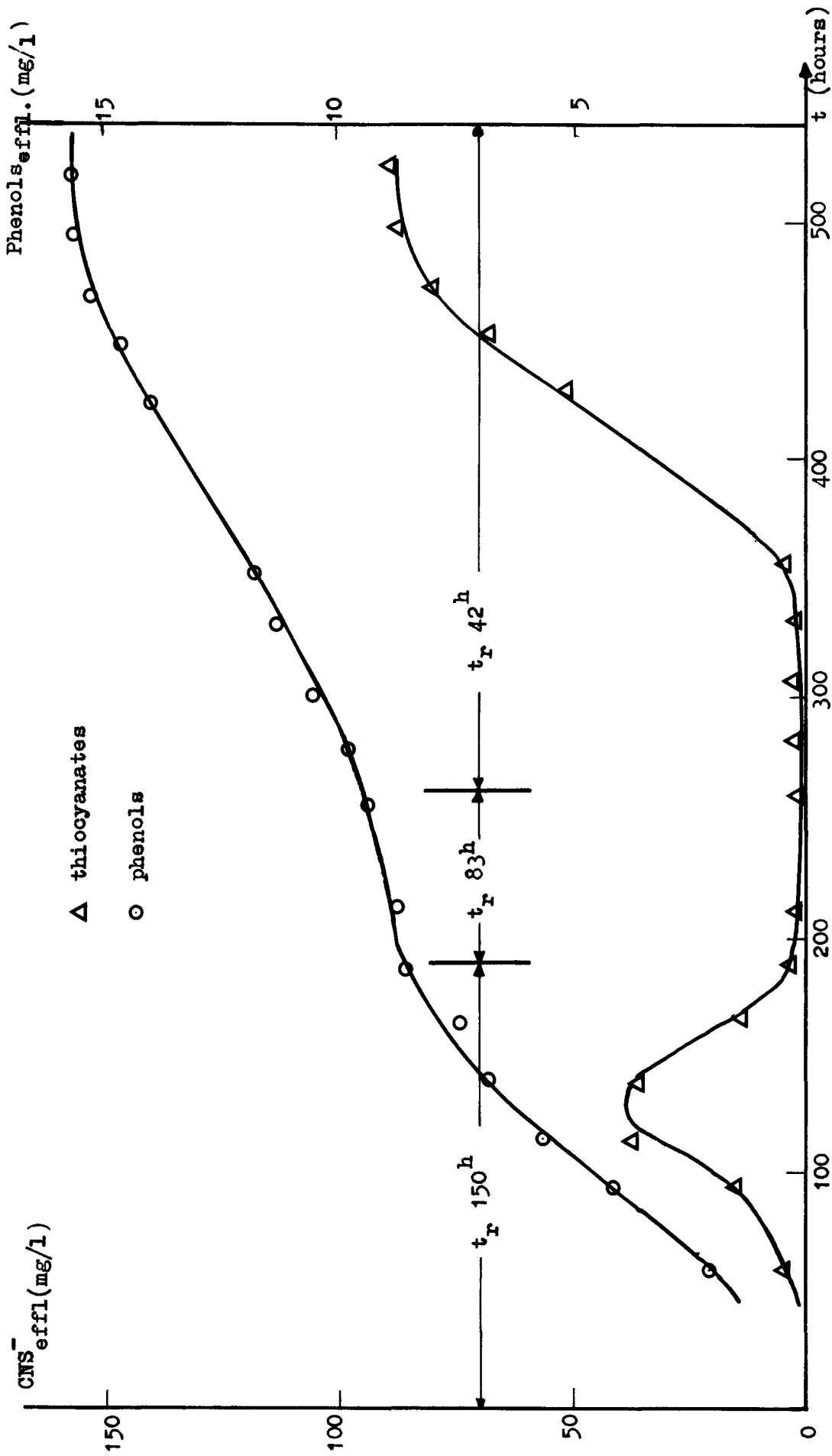


Fig. 11 - The course of a biological coke-oven liquor treatment

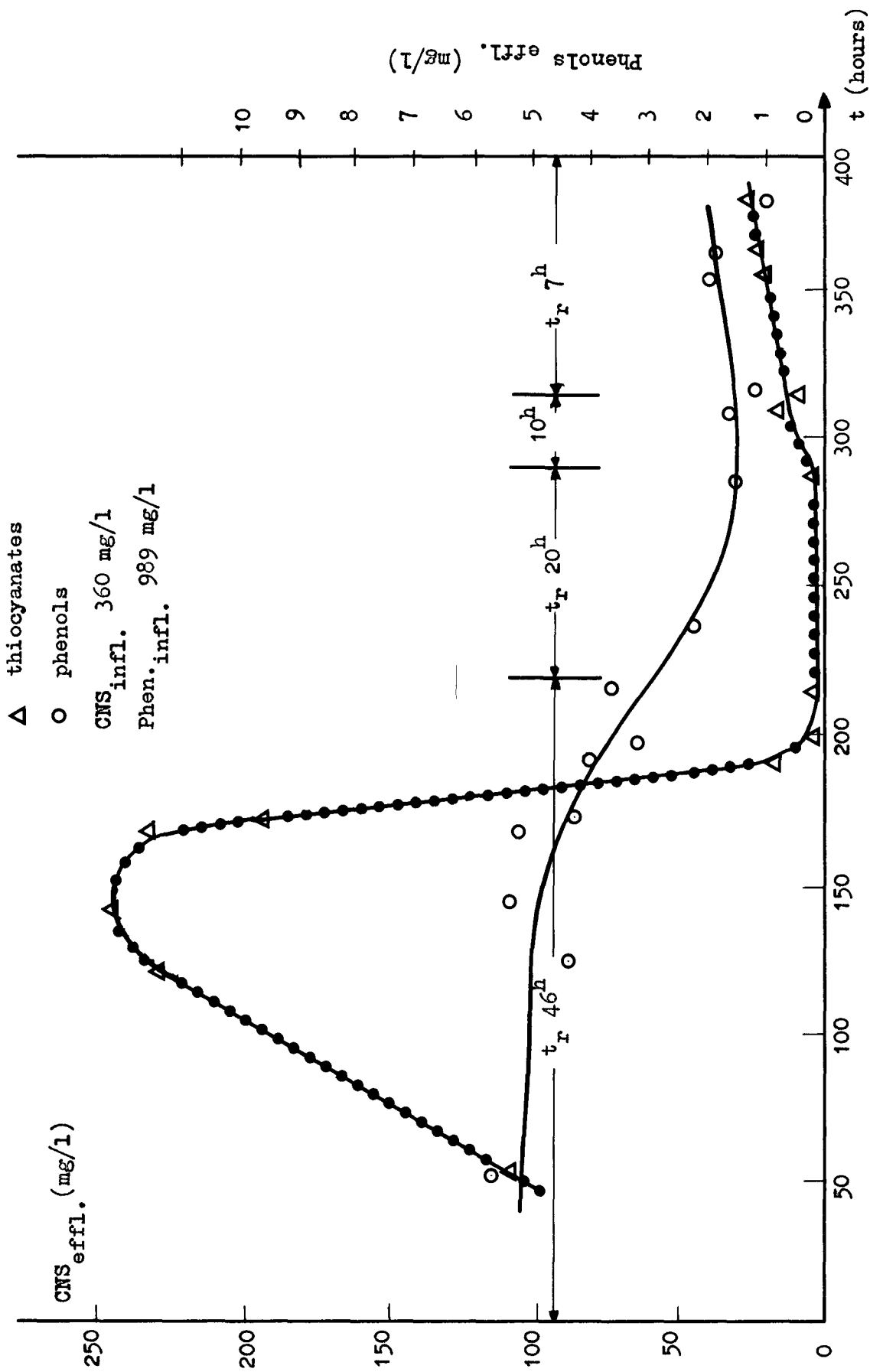


Fig.12 - The course of a biological treatment of a sintetyc composition of a coke-oven water -
 Inoculation: top soil

2nd Session: Aromatic compounds from carbonization or
liquefaction of coal

- (1) Mécanismes de l'aromatization du n-décane
(2) Etude de l'effet de paroi lors de la pyrolyse du n-décane
P. Bredael, Université Libre de Bruxelles, Belgique

Formation of low boiling aromatic liquids from coal
G.O. Davis and F.J. Derbyshire, National Coal Board,
Coal Research Establishment, Great-Britain

The chemical composition of a gas extract of coal
D.F. Williams, National Coal Board, Coal Research
Establishment, Great-Britain

Antracén aus Phenanthren
K. Handrick, F. Mensch und W. Hodek, Bergbau-Forschung GmbH,
Essen, BR Deutschland

Strukturanalysen an Produkten aus Teinkohlen
HH. Oelert, R. Siekmann, Universität Clausthal-Zellerfeld,
BR Deutschland

MECANISMES DE L'AROMATISATION DU n-DECANE

P. Bredael *

I. INTRODUCTION

Dans une précédente communication, nous avons étudié l'aromatisation du n-décane entre 650° et 875°C, pour des temps de séjour dans le réacteur variant de 0,1 à 2 sec. (1).

Ce travail, destiné à démontrer la contribution des paraffines à la formation des hydrocarbures aromatiques au cours de l'évolution thermique des goudrons de basse température dans les conditions de pyrolyse observées dans le four à coke, nous avait permis de définir une étape de gazéification du n-décane en éthylène et propylène d'où procèdent des réactions de condensation menant aux composés aromatiques tels le benzène, le toluène et le styrène.

Nous nous proposons, dans le présent exposé, de préciser les mécanismes et les étapes intermédiaires de l'aromatisation du n-décane, considéré comme représentatif de la fraction paraffinique du goudron de basse température.

* Docteur en Sciences - Fac. Sc. Appl. - Chimie Générale et Radioactivation - U.L.B.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les rendements pondéraux obtenus lors de la pyrolyse du n-décane à 750°C, en système dynamique gazeux dans un réacteur en verre de silice de 5,0 mm de diamètre, sont présentés dans le tableau I et illustrés dans la figure 1.

T°C	Composés	Temps (sec.)							
		0,10	0,19	0,26	0,34	0,70	1,05	1,45	2,00
750°	Liquides	93,1	85,4	51,2	46,0	13,8	11,0	7,5	11,9
	Gazeux	6,4	14,6	46,9	53,5	86,2	88,7	90,5	88,1
	Solides	0,5	-	1,9	0,5	-	0,3	2,0	-
	n-décane	89,7	73,7	41,5	36,6	10,6	4,0	1,0	1,1
	Alcènes	3,4	11,7	9,4	9,0	2,3	6,0	4,7	1,9
	Aromati-ques	-	-	0,3	0,4	0,9	1,0	1,8	8,5

TABLEAU I - PYROLYSE DU n-DECANE A 750°C

Influence du temps de contact sur les rendements pondéraux en phases et familles recueillies.

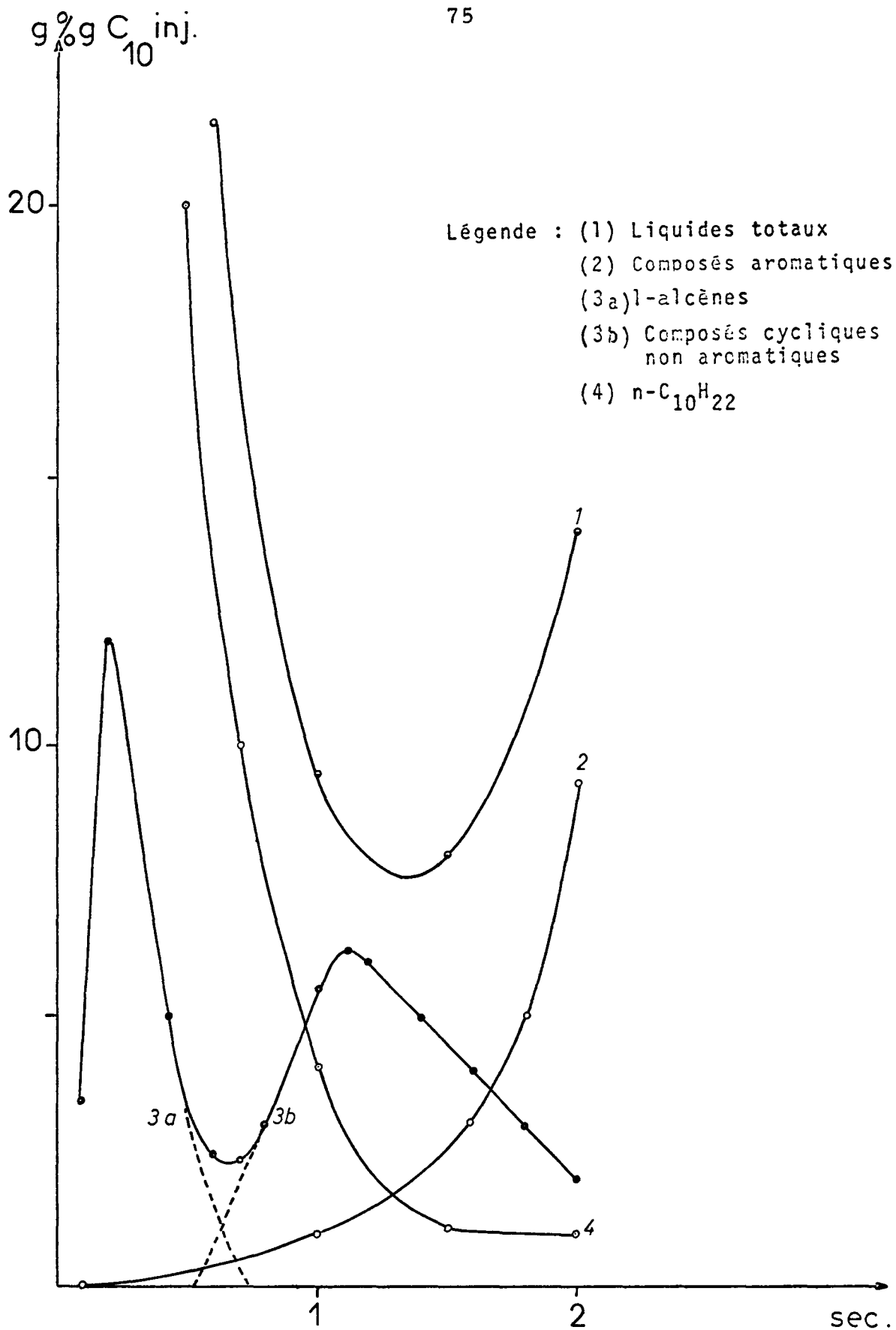


Fig. 1 - PYROLYSE DU n-DECANE A 750°C
 INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT SUR LES
 RENDEMENTS PONDERAUX EN DIFFERENTES
 FAMILLES DE SOUS PRODUITS DE CRAQUAGE.

La dégradation du n-décane, entre 0 et 0,2 sec., s'accompagne de la formation de composés n- α oléfiniques liquides comprenant entre 5 et 9 atomes de carbone dans la chaîne.

Entre 0,2 et 0,6 sec, la dégradation des sous-produits oléfiniques liquides accompagne celle du n-décane, au profit exclusif de composés gazeux parmi lesquels l'éthylène, le propylène et le méthane sont prédominants (voir tableau II).

A 0,7 sec de temps de séjour, les oléfines liquides ont disparu, la formation des gaz marque le pas cependant qu'apparaissent dans la phase liquide des composés cyclooléfiniques tels que le cyclopentadiène, le méthylcyclohexène, le vinylcyclohexène et le cyclohexadiène. Ils sont prédominants dans la phase liquide entre 0,7 et 1,1 sec. Le n-décane est alors entièrement dégradé et on remarque à la fois le minimum de phase liquide recueillie et le maximum de gaz formé.

A partir de 1,1 sec, on voit apparaître les composés aromatiques aux dépens des composés cyclooléfiniques et des gaz éthyléniques parmi lesquels le 1,3-butadiène a pris la place du 1-butène.

Pour 2 sec de temps de séjour, la phase liquide, en augmentation, est de caractère entièrement aromatique et parmi les gaz, seuls le méthane et l'hydrogène croissent.

Temps (sec.)	0,10	0,19	0,26	0,34	0,70	1,05	1,45	2,00
Hydrogène	1,1	2,4	13,3	17,4	22,9	29,3	33,5	44,4
Méthane	2,4	7,6	39,8	52,5	64,2	73,3	95,1	136,0
Ethane	4,9	8,5	13,3	13,2	14,2	13,5	10,0	4,7
Ethylène	15,8	33,1	93,5	115,0	195,4	208,8	250,7	250,5
n-propane	-	0,5	2,7	2,6	6,7	3,6	3,8	3,6
n-propène	4,1	10,9	36,9	40,3	69,6	65,7	65,1	65,5
1-butène	2,8	6,9	15,7	15,8	17,9	18,4	8,8	5,8
1,3-butadiène	-	0,5	4,1	5,0	11,7	11,3	14,4	5,7
1-pentène	1,4	5,7	8,4	7,0	4,9	3,7	2,3	1,5
1-hexène	1,4	5,5	3,9	3,5	0,6	0,3	0,1	0,1
1-heptène	1,0	3,2	2,2	2,1	0,5	0,2	0,2	0,1
1-octène	0,8	2,6	2,4	2,3	0,5	0,2	0,2	0,1
1-nonène	0,3	0,6	0,9	1,0	0,3	0,2	0,1	-
1,3-cyclopentadiène	-	-	0,6	0,7	0,4	0,4	0,3	0,6
4-méthyl, 1-cyclohexène	-	-	-	-	-	6,1	5,0	0,9
1,3-cyclohexadiène	-	-	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,6

TABLEAU II -- Pyrolyse du n-décane dans un réacteur de 5,0 mm de diamètre

Rendements molaires en fonction du temps de contact à 750°C,
en Moles % Moles de n-décane injectées.

III. DISCUSSION DES RESULTATS

Des résultats présentés ci-dessus, nous pouvons distinguer les étapes suivantes de l'aromatisation du n-décane:

- a) une étape primaire de craquage du n-décane, avec production de fragments alcéniques à moins de 10 atomes de carbone; nous déterminerons plus loin quels sont les produits primaires de pyrolyse.

- b) une étape de craquage des sous-produits primaires, celle-ci menant à la production de gaz éthyléniques, éthylène, propylène, et aussi de méthane, d'hydrogène et de 1,3-butadiène.

- c) une étape de recombinaison des gaz éthyléniques en composés intermédiaires, fugaces et fragiles, cycliques insaturés (1,3-cyclopentadiène, 4-méthyl-1-cyclohexène et 1,3-hexadiène en majorité, mais aussi cyclopentène, cyclohexène, 1,3,5-cycloheptadiène...)

- d) enfin, une étape d'aromatisation par deshydrocyclisation des composés précédents.

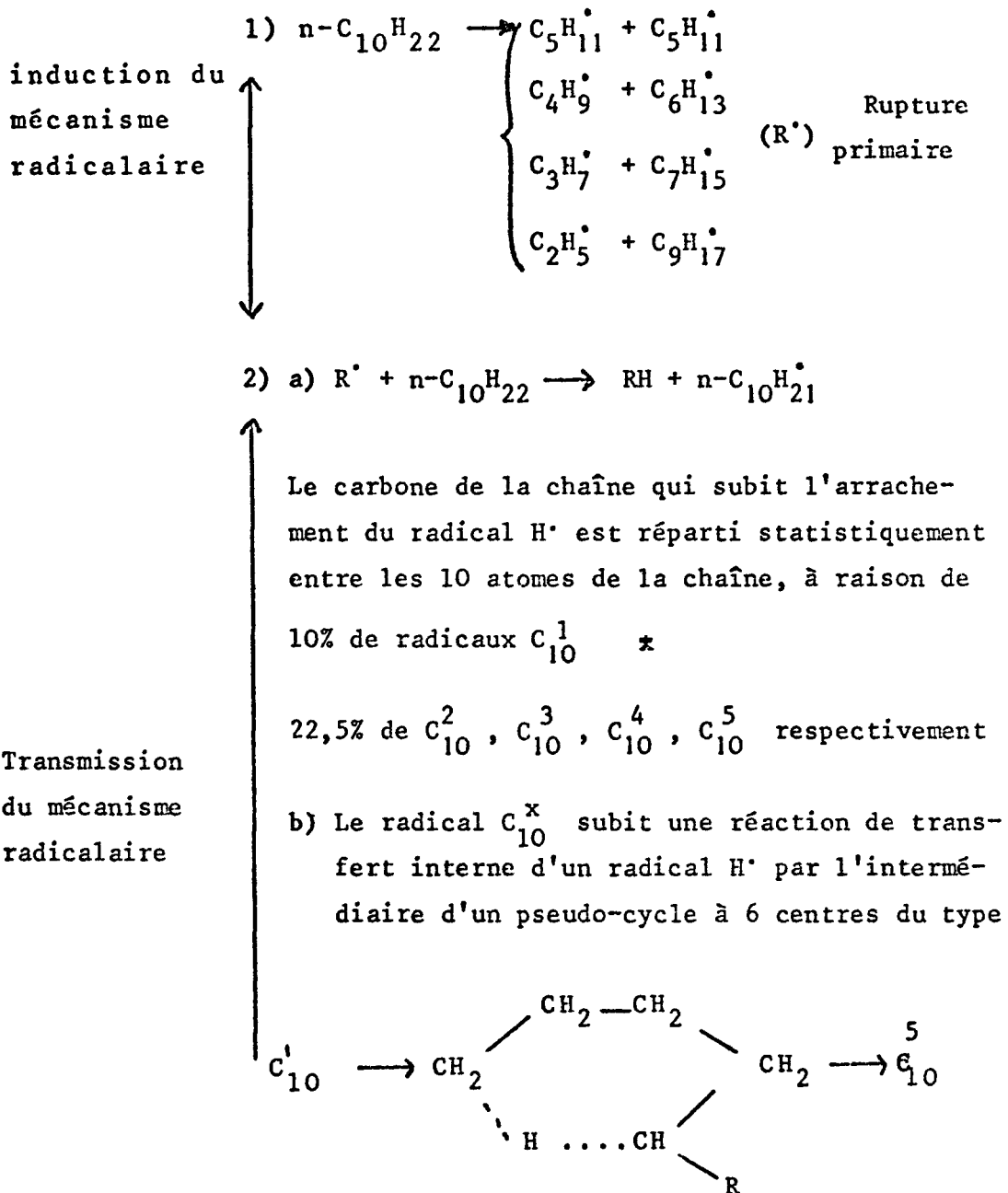
- e) les aromatiques formés subissent à leur tour la pyrolyse qui les transforme à la limite en hydrogène et carbone.

étapes que nous allons à présent expliquer et justifier.

A. Etape primaire : craquage du n-décane en fragments

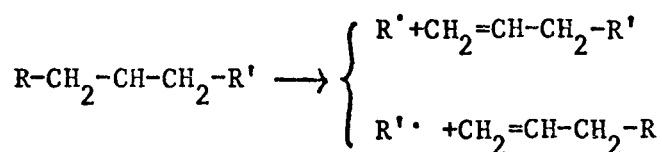
alcéniques

Les produits primaires de craquage thermique du n-décane peuvent être justifiés semi-quantitativement sur base d'un mécanisme radicalaire du type suivant : (2)



* le chiffre au dessus à droite indique le carbone de la chaîne ayant perdu un radical H^\bullet

c) il y a ensuite rupture du radical
suivant la liaison C-C en β du carbone
porteur de l'électron non apparié



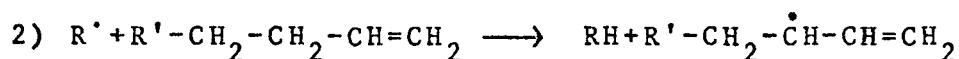
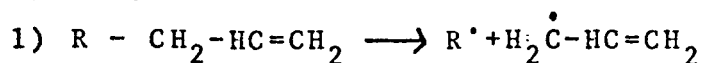
On peut ainsi justifier la formation des n- α oléfines et de la prédominance, parmi les produits primaires de dégradation, de l'éthylène, du propylène et du méthane.

La comparaison qu'on peut faire entre les résultats expérimentaux et calculés, pour un taux de craquage théorique du n-décane seul, est présentée dans le tableau III.

B. Etape secondaire : craquage des n- α oléfines

La pyrolyse des alcènes obéit aux mêmes mécanismes radicalaires de dégradation. L'étape de rupture primaire de la molécule en radicaux a lieu principalement sur la liaison C-C en β de la double liaison (3,4)

On aura



ce qui explique la formation d'importantes quantités de 1,3-butadiène observées lors de la pyrolyse.

	700° Exp.	700° Calc.	800° Exp.	800° Calc.
H ₂	8	-	8	-
CH ₄	51	70	32	70
C ₂ H ₆	49	30	36	31
C ₂ H ₄	77	99	118	105
C ₃ H ₆	35	35	25	35
1-C ₄ H ₈	27	30	24	29
1-C ₅ H ₁₀	23	13	23	13
1-C ₆ H ₁₂	17	22	24	22
1-C ₇ H ₁₄	15	16	14	16
1-C ₈ H ₁₆	14	11	12	11
1-C ₉ H ₁₈	5	5	4	5

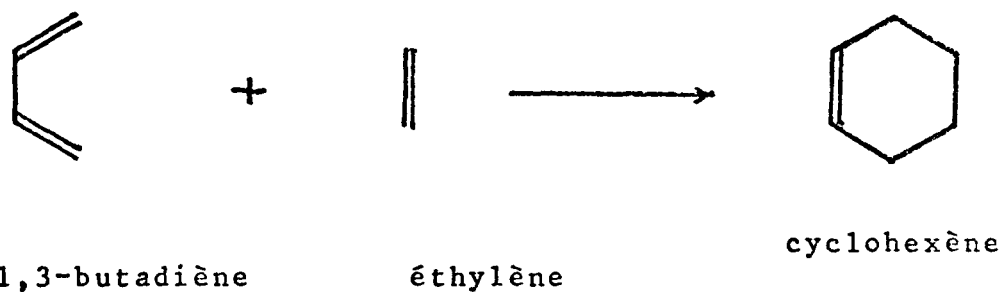
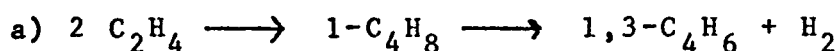
TABLEAU III - Distribution expérimentale et théorique des produits primaires issus du craquage du n-décane à 700° et 800°C en moles/100 moles de n-décane craquées.

Remarquons encore qu'au 1,3-butadiène issu de la dégradation des 1-alcènes liquides, il faut ajouter celui provenant de la deshydrogénation du 1-butène.

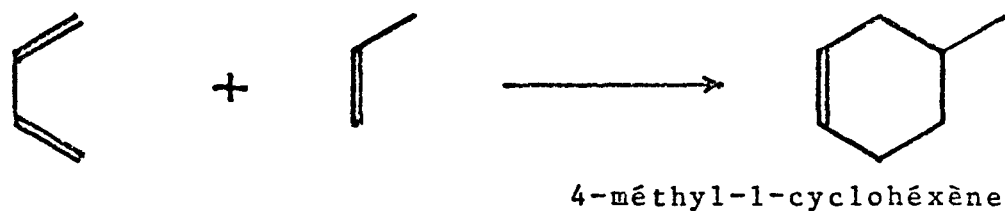
L'éthylène, le propylène et le méthane apparaissent également comme composés majeurs issus du craquage.

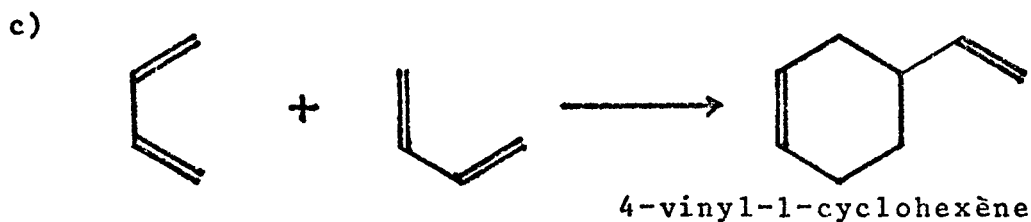
C. Etape tertiaire : recombinaison des gaz éthyléniques

Tel qu'on a pu le voir, l'évolution de tous les produits, tant primaires qu'ultérieurs, de craquage mène à la production de quantités importantes d'éthylène, propylène et 1,3-butadiène. Ceux-ci sont responsables de l'aromatisation par l'intermédiaire de réactions du type Diels Alder abondamment décrites dans la littérature (5).

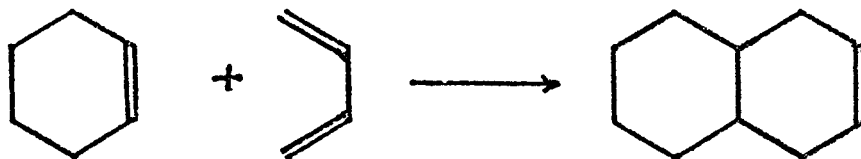


b)





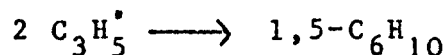
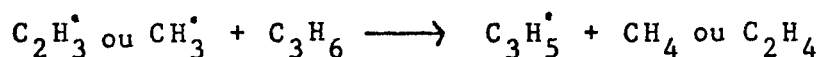
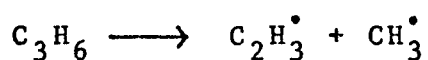
Ces composés cycliques à 6 carbones mènent, par déshydrogénation, aux dérivés aromatiques correspondant à 1 cycle. Par des réactions d'associations ultérieures, ils peuvent encore donner naissance à des composés polycycliques, par ex.



Parallèlement à ce chemin réactionnel, il faut considérer également des réactions d'association entre le propylène et l'éthylène menant à des composés cycliques à 5 atomes de carbone (6).

Ceux-ci peuvent également se former à partir des réactions de pyrolyse du 1,5-hexadiène provenant de la dégradation du propylène.

En effet :

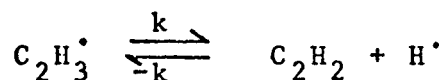


1,5-C₆H₁₀, dans ses produits primaires de réaction, mène au cyclopentène et au 1,3-cyclopentadiène, lesquels ont été reconnus comme précurseurs d'aromatiques (7,8,9,10)

L'hypothèse de nombreux auteurs selon laquelle l'aromatization de l'éthylène passe préalablement par une deshydrogénation en acétylène (11) doit ici être rejetée.

En effet :

- a) nulle trace d'acétylène n'a jamais été détectée lors des analyses chromatographiques.
- b) les auteurs s'accordent à reconnaître que la réaction de deshydrogénation de l'éthylène en acétylène ne se produit qu'à des températures supérieures à 1000°C, à partir de laquelle l'acétylène est plus stable que l'éthylène (12, 13, 14)
- c) les mesures faites par Benson (15) montrent que dans la réaction



c'est la réaction -k qui est favorisée, pour des températures inférieures à 1100°C.

D. Remarques sur quelques composés cycliques intermédiaires

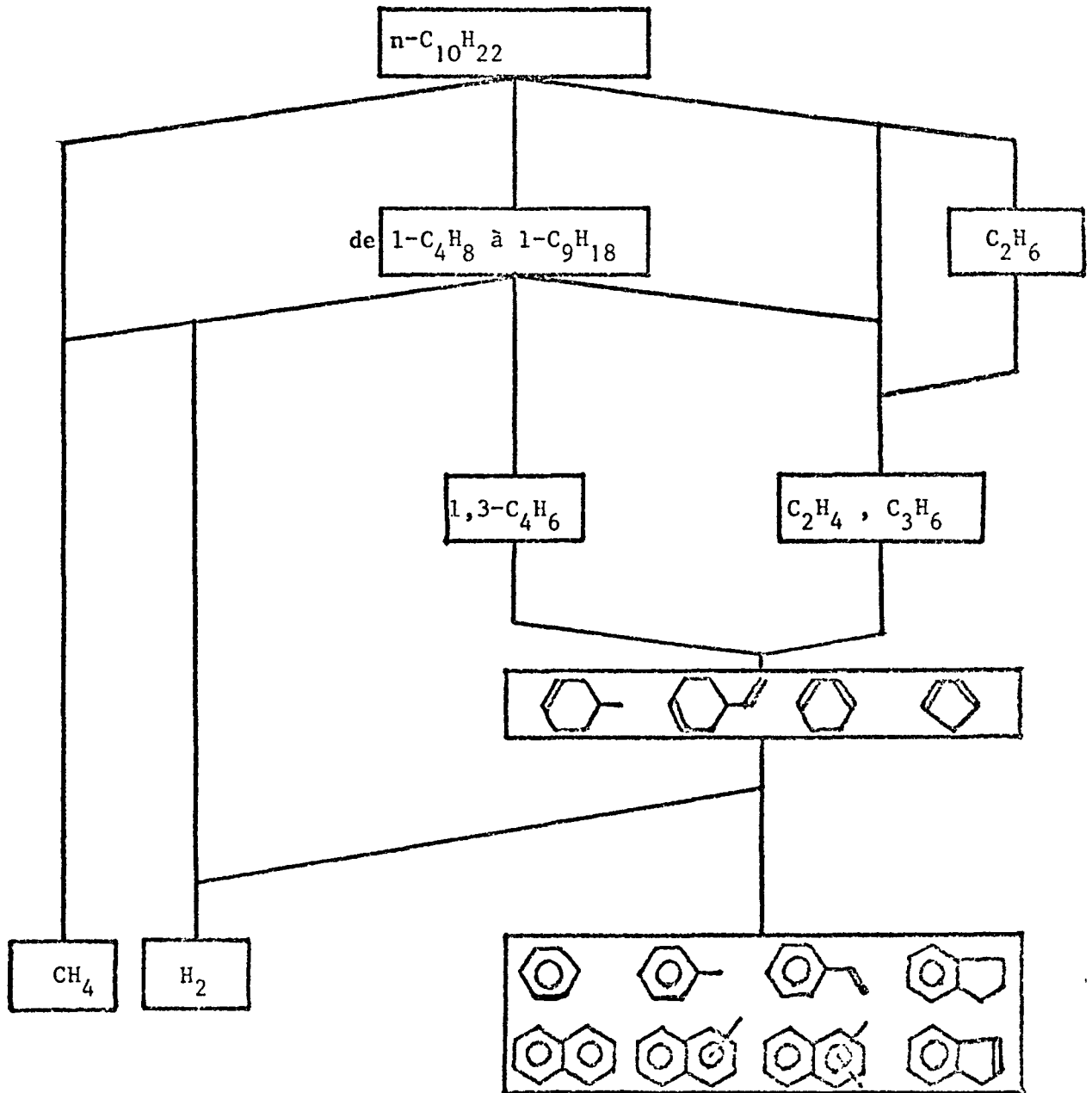
L'analyse par spectrométrie de masse couplée au chromatographe en phase gazeuse nous a permis de déceler la présence, en faibles quantités, exception faite des 1,3-cyclopentadiène, 1,3-cyclohexadiène et le 4-méthyl-1-cyclohexène, d'autres composés cyclooléfiniques,

intermédiaires d'aromatisation très nets correspondant à l'étape 2 du schéma précédent. Leur rendement pondéral global peut atteindre 6%.

Vu leurs faibles rendements individuels, nous ne nous sommes pas intéressé particulièrement à ces composés. Nous remarquerons cependant que la pyrolyse flash des hydrocarbures gazeux saturés en C_2 et C_3 a permis de déceler de faibles quantités de pentène (16), cyclopentène et cyclopentadiène. Une hypothèse de recombinaison des radicaux $C_2H_3^\bullet$, $C_2H_5^\bullet$, $C_3H_9^\bullet$, $C_3H_5^\bullet$, CH_3^\bullet entre eux, avec élimination d'hydrogène et cyclisations internes, peut être proposée. Une étude expérimentale détaillée de la pyrolyse de mélange de C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_2H_6 permettrait certainement d'approfondir les connaissances en ce domaine, fort importantes, puisque la formation d'une partie des aromatiques en dépend. Leur rendement peu important observé est certainement dû à leur faible stabilité et à la rapidité des réactions de déshydrogénation dans les conditions de travail utilisées.

E. Schéma général d'aromatisation des n-paraffines

Nous pouvons aussi proposer le schéma général d'aromatisation du n-décane.



IV. CONCLUSIONS

Nos travaux, joints aux résultats précédents obtenus dans le laboratoire, montrent clairement l'évolution des composés paraffiniques et oléfiniques des goudrons issus de la pyrolyse à basse température du charbon, entre le début de leur formation vers 400°C et le moment où ils sortent du four à coke vers 1000°C.

Les paraffines et les oléfines à chaîne longue subissent un craquage sévère et se décomposent en oléfines gazeuses en C₂ et C₃ et en 1,3-butadiène. Celles-ci subissent ensuite une aromatisation.

Le passage par ces trois intermédiaires explique la similitude qualitative et quantitative des mélanges d'hydrocarbures aromatiques formés lors du craquage thermique de différentes fractions oléfiniques et paraffiniques.

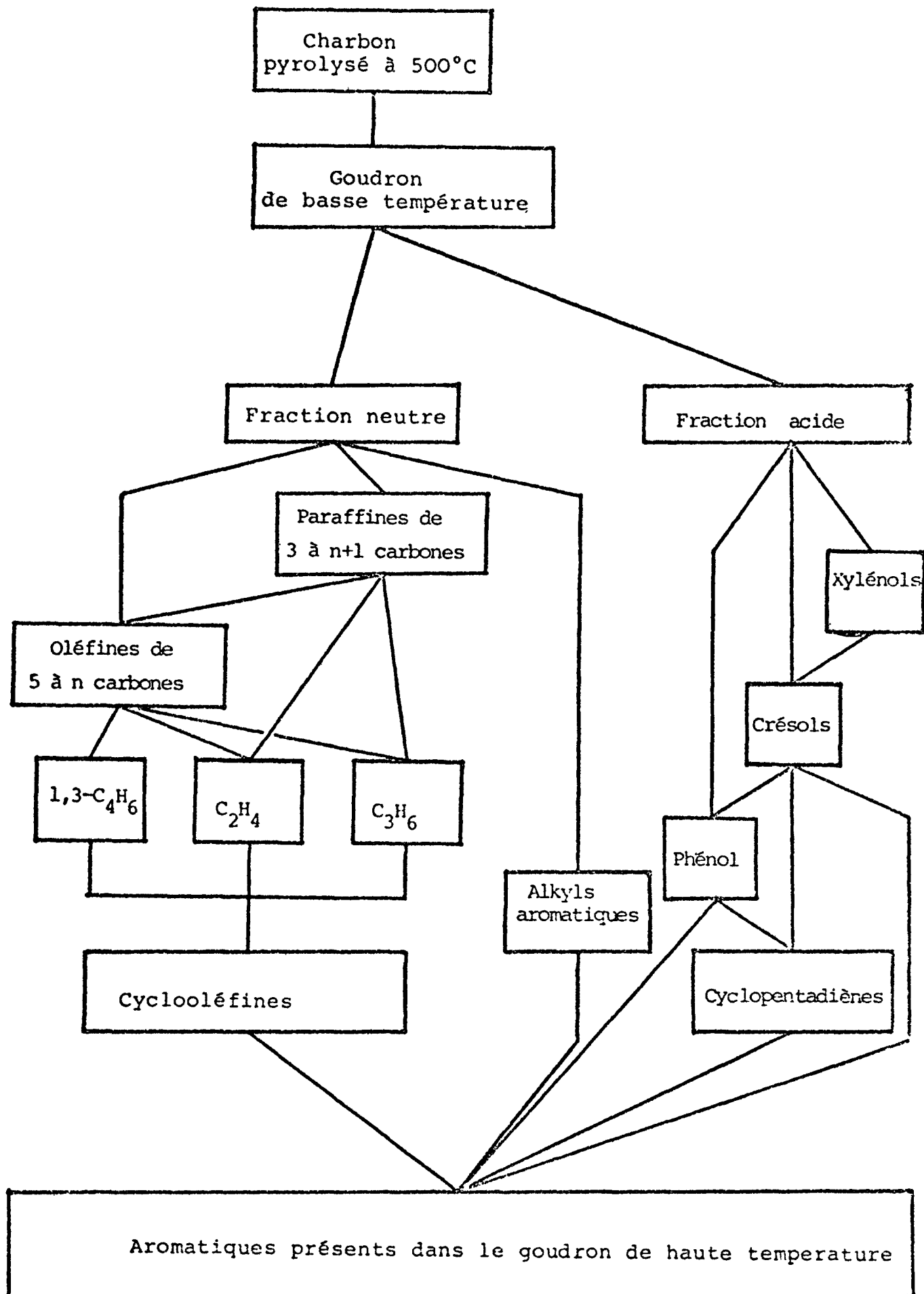
Jusqu'à présent, les théories décrivant l'évolution des goudrons de cokerie en fonction de la température, tiennent surtout compte de la disparition des composés aliphatiques, sans considérer leur contribution à la formation des composés aromatiques.

Nos travaux expliquent l'enrichissement des goudrons de haute température en hydrocarbures aromatiques légers, tel que le benzène. Ceux-ci proviennent à la fois de l'aromatisation d'une partie des oléfines et des paraffines issues des aliphatiques à longue chaîne et d'une disparition sous forme gazeuse du restant de la fraction non aromatique des goudrons de basse température.

Nous voyons donc que lors de la cokéfaction, tant l'évolution des paraffines et des oléfines entre 600° et 900°C, que celle des alkylphénols et des alkyls aromatiques dans le même intervalle de température, mènent à l'accumulation de composés aromatiques simples dont le maximum de production se place à 900°C, température au-delà de laquelle débudent les phénomènes de craquage propres à ces hydrocarbures aromatiques.

La contribution que nous avons apportée complète les conclusions des travaux de Bettens (17) et Spielmann (7) qui ont montré le rôle du cyclopentadiène, observé également en faibles quantités lors de l'aromatisation des n-alcanes, dans la transformation des phénols en hydrocarbures aromatiques.

Nous pouvons donc proposer, en conclusions aux études relatives au comportement thermique des composants des goudrons de basse température, un schéma de leur évolution qui, à partir des dégradations successives des composés primaires rend parfaitement compte du caractère entièrement aromatique des goudrons de haute température.



BIBLIOGRAPHIE

1. P. BREDAEL
Ann. Mines Belgique 2, 2-6 - 1974
2. F.O. RICE et A. KOSSIAKOV
J. Amer. Chem. Soc 65, 590, 1943
3. M. SWARCZ
Chem. Rev. 47, 75, 1950
4. T.L. COTTRELL
"The Strenght of Chemical bond" London 1954
5. C. BRAEKMAN-DANHEUX et R. CYPRES
Ann. Mines Belgique 11, 1109, 1974
6. A.E. DUNSTAN, E.N. HAGUE et R.W. WHEELER
Ind. Eng. Chem. 26, (3) 307, 1934
7. R. SPIELMANN
Thèse de doctorat- U.L.B. 1972
8. H. MIRONOV et coll.
Izr Akad. Nank SSSR. Sez Khim 7, 1570, 1973
9. H.M. FREY et D.H. LISTER. J. Chem. Soc. 509, 1967
10. D. NOHARA et T. SAKAI
Ind. Eng. Chem. Fundam 13 (1) 89, 1974
11. H.P. GRÖLL
Ind. Eng. Chem. 25, 784, 1933
12. N.L. VOLODIN et C.S. POLAK
Khim atsetilena, Tr. Vses Konf 3th 371, 1968
13. W.T. RISTAV et N.E. VANDER BORGH
Analytic Chem. 43, 702, 1971
14. J.P. BELL et coll.
Ind. Eng. Chem. Fundam 13 (1) 89, 1974
15. S.W. BENSON et G.R. HAUGEN
J. Phys. Chem. 71 (6) 1735, 1967
16. P. HERTOGS - Mémoire de licence U.L.B. 1973
17. B. BETTENS - Thèse de doctorat U.L.B. 1972

ETUDE DE L'EFFET DE PAROI LORS DE LA PYROLYSE DU n-DECANE

P. Bredael *

I. INTRODUCTION

Un précédent travail (1,2), sur la pyrolyse et l'aromatization du n-décane, en système dynamique à pression atmosphérique, nous a permis de définir le comportement thermique des n-paraffines présentes dans le goudron de basse température, entre 400° et 1000°C.

Un schéma réactionnel, menant des paraffines aux composés aromatiques en quelques étapes bien mises en évidence, a pu être défini, à savoir :

- a) une étape de dégradation du n-décane en sous produits primaires n- α oléfiniques avec présence de tous les termes de la famille entre 2 et 9 carbones et prédominance de l'éthylène et du propylène.
- b) une étape de dégradation concomittante des 1-alcènes avec une gazéification totale en éthylène, propylène, méthane, 1,3-butadiène et hydrogène.
- c) une étape de recombinaison des gaz éthyléniques en composés cyclooléfiniques
- d) une étape de deshydrogénation de ceux-ci en hydrocarbures aromatiques légers.

* Docteur en Sciences - U.L.B. Fac.Sc.Appl. Chimie Générale et Radioactivation

A l'origine de cette étude, faite en fonction du temps de séjour dans le réacteur à différentes températures, nous pensions obtenir plus facilement les temps de contact désirés en utilisant des réacteurs de diamètre différent. Cependant, des discordances dans la reproductibilité des résultats nous ont fait rapidement abandonner cette technique.

Nous avons pourtant réalisé une série d'expériences entre 650° et 850°C, dans un réacteur de 2,6 mm de diamètre afin de comparer les résultats obtenus à ceux du travail précédent pour lequel on avait utilisé un réacteur de 5,0 mm de diamètre.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons rassemblé dans la figure 1 les rendements pondéraux en phases liquides, gazeuses et solides, recueillies dans un réacteur de 2,6 mm de diamètre.

Les figures 2 et 3 comparent les rendements pondéraux en phase liquide et en n-décane non pyrolysé, pour un temps de contact de 0,2 sec, en fonction de la température, dans les deux réacteurs utilisés.

III. DISCUSSION DES RESULTATS

Les résultats, comparés à ceux obtenus avec un réacteur de 5,0 mm, dans le même intervalle de température et de temps de séjour dans le réacteur, montrent une grande similitude d'allure. La seule différence constatée tient à un craquage plus poussé, dans les mêmes conditions, dans le réacteur de 2,6 mm de diamètre.

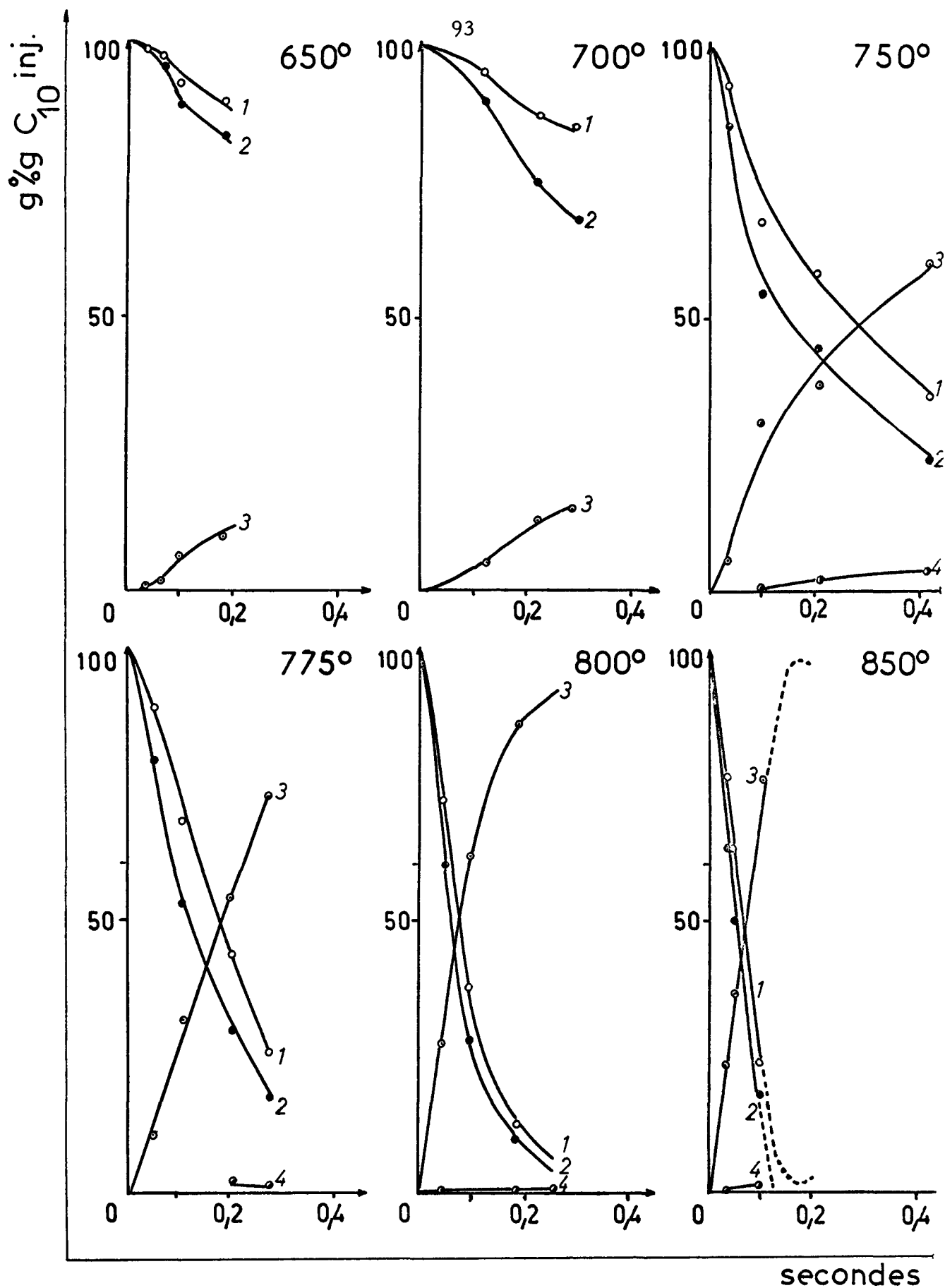


Fig. 1 - PYROLYSE DU n-DECANE EN REACTEUR DE 2,6 mm DE DIAMETRE. INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT SUR LES RENDEMENTS PONDERAUX EN PHASES RECUEILLIES.

Légende
 1. Liquides 2. n-décane 3. Gaz 4. Solides

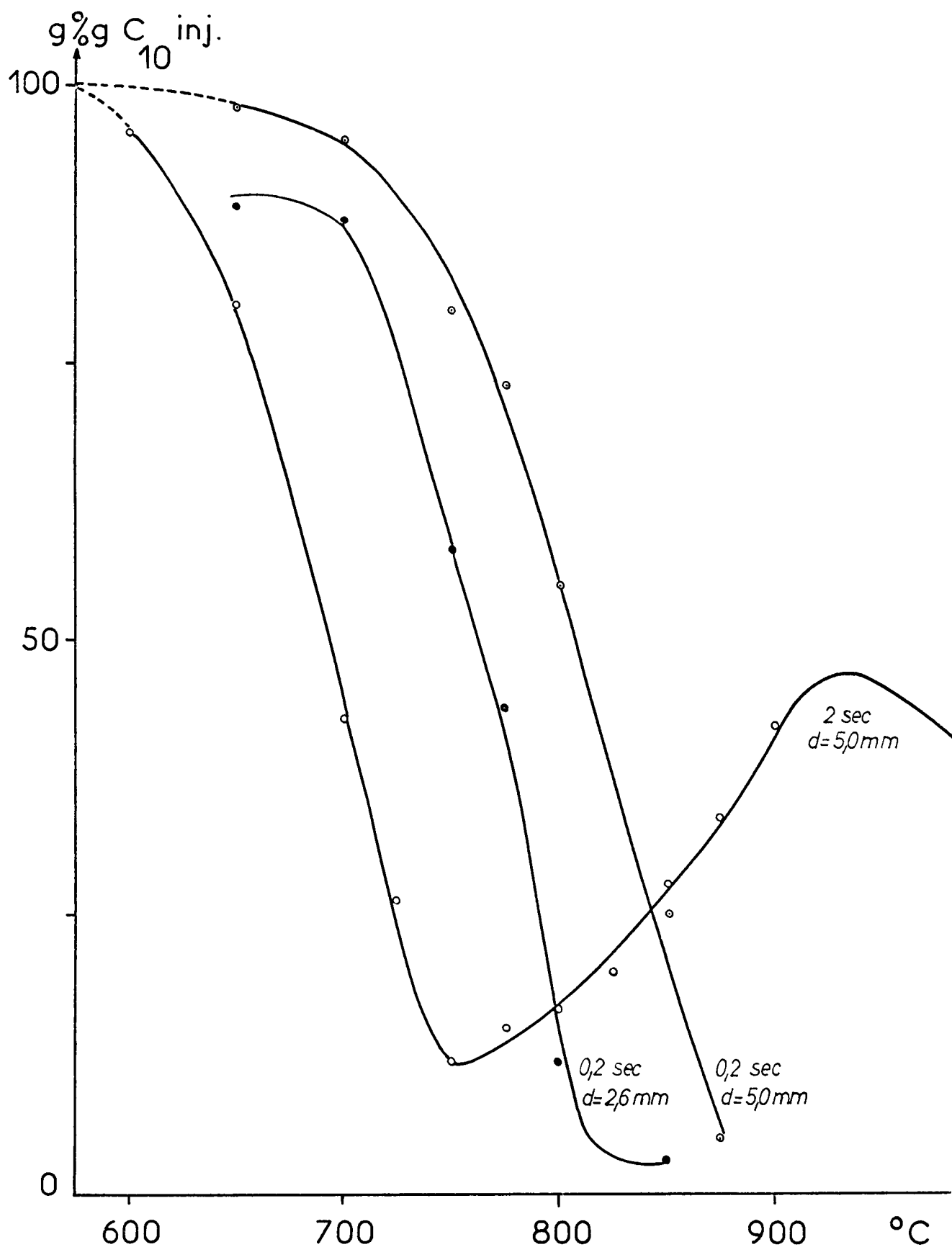


Fig. 2 - PYROLYSE DU n-DECANE
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES RENDEMENTS
PONDERAUX EN PHASES LIQUIDES

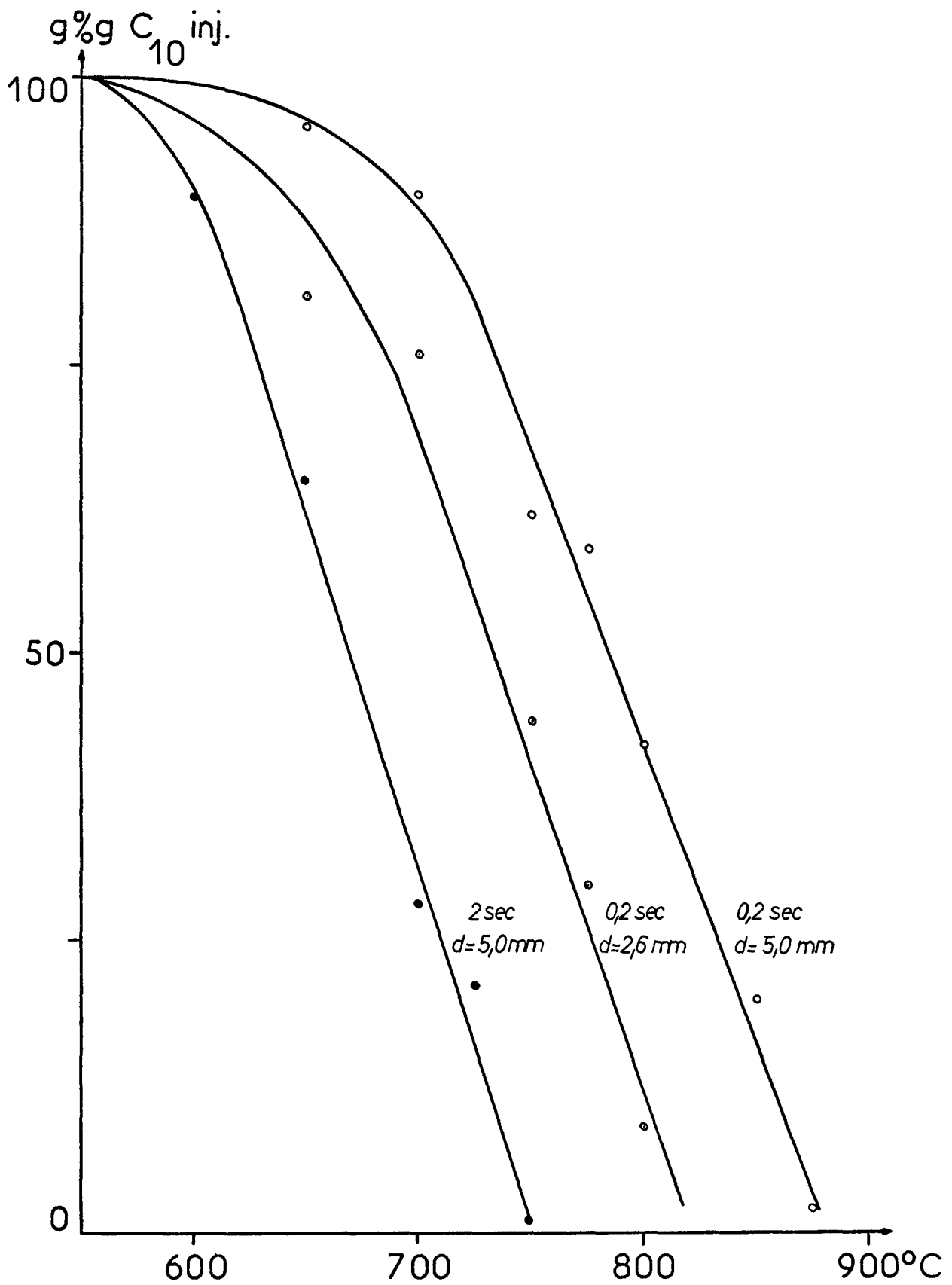


Fig. 3 - PYROLYSE DU n-DECANE
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES TAUX
DE CRAQUAGE DU n-DECANE.

L'analyse des phases liquides recueillies (tableau I) permet de constater que la pyrolyse du n-décane et son aromatisation passent par le même schéma réactionnel pour les deux réacteurs, à savoir :

- a) rupture en oléfines gazeuses et liquides
- b) dégradation des oléfines liquides en C_2H_4 , CH_4 , C_3H_6 , 1,3- C_4H_6 et H_2
- c) gazéification totale du n-décane
- d) recombinaison des oléfines gazeuses en hydrocarbures aromatiques.

On constate cependant, dans les mêmes conditions de travail, de fortes différences quantitatives des sous-produits de la pyrolyse.

La diminution du diamètre du réacteur semble avoir nettement accéléré le craquage du n-décane et ceci pour des temps de contact et de température de pyrolyse identiques.

Nous pouvons essayer de justifier cette accélération par deux hypothèses :

- a) le gradient thermique transversal dans le réacteur est différent.

La chaleur fournie au système réactionnel provient des parois du réacteur et subit, à partir de ces parois, un affaiblissement proportionnel à la distance et au flux de matière dans le réacteur. Il y aurait donc tendance, de la part du n-décane, à subir un craquage plus poussé à la surface du réacteur où se trouve la température la plus haute. Une diminution du diamètre provoque ainsi une diminution du gradient

T° C	650° C					700° C				750° C			
	0,04	0,07	0,10	0,18	0,12	0,22	0,29	0,04	0,10	0,21	0,41		
Hydrogène	0,2	0,3	1,4	1,9	1,4	3,6	5,2	2,2	11,1	5,1	7,6		
Méthane	0,2	1,5	4,6	7,1	4,5	10,9	11,9	5,6	27,5	21,2	32,5		
Ethane	0,2	0,4	2,3	4,7	4,8	9,3	8,5	2,0	11,5	14,1	19,9		
Ethylène	1,6	4,2	14,8	21,3	10,4	27,5	35,1	18,9	68,0	88,8	134,6		
Propane	0,2	0,2	0,4	1,0	-	0,2	0,4	0,2	1,1	1,6	1,9		
Propène	0,6	1,2	4,6	6,6	3,8	8,3	9,5	4,7	25,3	30,1	50,5		
1-butène	0,4	0,7	2,1	3,9	2,7	3,7	6,7	4,3	10,9	13,3	18,2		
1,3-butadiène	-	-	0,2	0,1	-	0,3	0,6	0,1	1,3	3,2	6,0		
1-pentène	0,4	0,5	1,4	3,2	2,5	5,6	6,9	2,5	7,1	9,5	9,2		
1-hexène	0,2	0,8	1,6	3,1	2,4	5,8	7,9	2,4	4,6	6,5	3,9		
1-heptène	0,2	0,7	1,4	2,0	1,6	3,2	4,0	2,3	2,5	3,4	2,6		
1-octène	0,1	0,6	1,2	1,7	1,4	2,7	3,5	1,8	4,3	2,9	2,2		
1-nonène	0,1	0,2	0,4	0,8	0,6	1,1	1,4	0,8	1,2	1,2	1,2		
1,3-cyclopentadiène	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,5	1,3		
4-méthyl- 1-cyclohexène	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
1,3-cyclo- hexadiène	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2		
Taux pyrolyse	1,4	4,1	10,9	17,2	11,3	24,9	30,3	14,4	45,2	56,0	75,8		

TABLEAU I - Rendements molaires - M₂M injectées - réacteur de 2,6 mm de diamètre

T° C	650° C					700° C			750° C			
	0,04	0,07	0,10	0,18	0,12	0,22	0,29	0,04	0,10	0,21	0,41	
Hydrogène	0,2	0,3	1,4	1,9	1,4	3,6	5,2	2,2	11,1	5,1	7,6	
Méthane	0,2	1,5	4,6	7,1	4,5	10,9	11,9	5,6	27,5	21,2	32,5	
Ethane	0,2	0,4	2,3	4,7	4,8	9,3	8,5	2,0	11,5	14,1	19,9	
Ethylène	1,6	4,2	14,8	21,3	10,4	27,5	35,1	18,9	68,0	88,8	134,6	
Propane	0,2	0,2	0,4	1,0	-	0,2	0,4	0,2	1,1	1,6	1,9	
Propène	0,6	1,2	4,6	6,6	3,8	8,3	9,5	4,7	25,3	30,1	50,5	
1-butène	0,4	0,7	2,1	3,9	2,7	3,7	6,7	4,3	10,9	13,3	18,2	
1,3-butadiène	-	-	0,2	0,1	-	0,3	0,6	0,1	1,3	3,2	6,0	
1-pentène	0,4	0,5	1,4	3,2	2,5	5,6	6,9	2,5	7,1	9,5	9,2	
1-hexène	0,2	0,8	1,6	3,1	2,4	5,8	7,9	2,4	4,6	6,5	3,9	
1-heptène	0,2	0,7	1,4	2,0	1,6	3,2	4,0	2,3	2,5	3,4	2,6	
1-octène	0,1	0,6	1,2	1,7	1,4	2,7	3,5	1,8	4,3	2,9	2,2	
1-nonène	0,1	0,2	0,4	0,8	0,6	1,1	1,4	0,8	1,2	1,2	1,2	
1,3-cyclopentadiène	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,5	1,3	
4-méthyl- 1-cyclohexène	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,3-cyclo- hexadiène	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	
Taux pyrolyse	1,4	4,1	10,9	17,2	11,3	24,9	30,3	14,4	45,2	56,0	75,8	

TABLEAU I - Rendements molaires - M₂M injectées - réacteur de 2,6 mm de diamètre

T° C	650° C					700° C			750° C			
	0,04	0,07	0,10	0,18	0,12	0,22	0,29	0,04	0,10	0,21	0,41	
Hydrogène	0,2	0,3	1,4	1,9	1,4	3,6	5,2	2,2	11,1	5,1	7,6	
Méthane	0,2	1,5	4,6	7,1	4,5	10,9	11,9	5,6	27,5	21,2	32,5	
Ethane	0,2	0,4	2,3	4,7	4,8	9,3	8,5	2,0	11,5	14,1	19,9	
Ethylène	1,6	4,2	14,8	21,3	10,4	27,5	35,1	18,9	68,0	88,8	134,6	
Propane	0,2	0,2	0,4	1,0	-	0,2	0,4	0,2	1,1	1,6	1,9	
Propène	0,6	1,2	4,6	6,6	3,8	8,3	9,5	4,7	25,3	30,1	50,5	
1-butène	0,4	0,7	2,1	3,9	2,7	3,7	6,7	4,3	10,9	13,3	18,2	
1,3-butadiène	-	-	0,2	0,1	-	0,3	0,6	0,1	1,3	3,2	6,0	
1-pentène	0,4	0,5	1,4	3,2	2,5	5,6	6,9	2,5	7,1	9,5	9,2	
1-hexène	0,2	0,8	1,6	3,1	2,4	5,8	7,9	2,4	4,6	6,5	3,9	
1-heptène	0,2	0,7	1,4	2,0	1,6	3,2	4,0	2,3	2,5	3,4	2,6	
1-octène	0,1	0,6	1,2	1,7	1,4	2,7	3,5	1,8	4,3	2,9	2,2	
1-nonène	0,1	0,2	0,4	0,8	0,6	1,1	1,4	0,8	1,2	1,2	1,2	
1,3-cyclopentadiène	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,5	1,3	
4-méthyl-1-cyclohexène	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,3-cyclohexadiène	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	
Taux pyrolyse	1,4	4,1	10,9	17,2	11,3	24,9	30,3	14,4	45,2	56,0	75,8	

TABLEAU I - Rendements molaires - M% injectées - réacteur de 2,6 mm de diamètre

T° C	775° C					800° C					850° C				
	0,05	0,11	0,20	0,27	0,05	0,10	0,19	0,26	0,04	0,05	0,10	0,04	0,05	0,10	
Hydrogène	2,2	5,5	12,1	21,4	8,9	21,9	33,6	35,2	8,0	10,4	21,3	8,0	10,4	21,3	
Méthane	6,6	14,3	33,5	42,5	22,1	52,5	77,4	76,0	11,9	15,0	36,3	11,9	15,0	36,3	
Ethane	6,3	9,7	6,8	14,5	8,6	17,1	16,3	5,6	7,8	10,2	10,8	7,8	10,2	10,8	
Ethylène	24,6	60,6	128,6	175,7	60,7	141,5	201,7	242,0	59,4	84,4	178,5	59,4	84,4	178,5	
Propane	0,1	0,6	2,0	1,4	0,6	2,1	1,7	1,8	1,0	1,3	2,4	1,0	1,3	2,4	
Propène	7,5	25,6	43,3	59,1	19,3	45,4	64,5	70,9	17,4	31,9	69,7	17,4	31,9	69,7	
1-butène	5,1	11,1	17,7	18,3	10,0	17,2	17,4	15,9	9,3	12,6	18,0	9,3	12,6	18,0	
1,3-butadiène	0,4	1,3	5,5	9,0	1,6	5,8	12,9	13,4	1,4	2,3	7,3	1,4	2,3	7,3	
1-pentène	4,3	8,9	10,6	8,4	7,9	8,0	4,8	2,8	7,6	9,2	7,7	7,6	9,2	7,7	
1-hexène	4,7	6,0	5,4	3,2	5,8	3,8	0,8	0,3	6,1	6,2	2,1	6,1	6,2	2,1	
1-heptène	2,6	3,6	3,0	1,7	3,2	2,4	0,6	0,4	3,1	3,2	1,5	3,1	3,2	1,5	
1-octène	2,0	3,1	2,6	1,6	2,2	1,8	0,5	0,4	2,6	2,6	1,4	2,6	2,6	1,4	
1-nonène	1,0	1,3	1,0	0,6	1,2	0,6	0,3	0,1	1,1	1,1	0,6	1,1	1,1	0,6	
1,3-cyclopentadiène -		0,4	1,4	0,8	-	1,1	0,5	0,4	0,3	0,6	1,1	0,3	0,6	1,1	
4-méthyl- 1-cyclohexène	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,3-cyclo- hexadiène-	-	-	0,1	0,4	-	0,3	0,4	0,3	-	-	0,2	-	-	0,2	
Taux pyrolyse	20,3	46,9	70,2	82,3	40,3	71,9	90,2	95,1	37,1	50,5	82,6	37,1	50,5	82,6	

thermique transversal dans le réacteur et donc une plus grande température de craquage en son centre.

L'effet dû au diamètre réduit, serait donc une augmentation de la température moyenne de craquage.

La vérification de cette hypothèse est simple et consiste en un relevé du gradient thermique transversal des réacteurs de 5,0 et 2,6 mm.

A cet effet, nous avons fait une mesure de température successivement sur la paroi et au centre du réacteur, sous un courant d'azote correspondant aux débits maxima de gaz dans le réacteur dans les conditions de travail, aux différentes températures étudiées.

Le gradient thermique dans le réacteur de 2,6 mm de diamètre, étant nul, et inférieur à $0,5^{\circ}\text{C}$ dans le réacteur de 5,0 mm de diamètre, cette hypothèse est donc à rejeter.

b) la paroi du réacteur a un effet catalytique sur la pyrolyse du n-décane.

Cet effet étant un effet de surface, pour un même volume de réacteur, une diminution du diamètre augmente la surface correspondante et l'effet catalytique est d'autant plus marqué.

La vérification de cette hypothèse peut être effectuée par la mesure de l'énergie d'activation de la dégradation du n-décane, une diminution de cette énergie traduisant un effet catalytique dû à la paroi du réacteur.

IV. DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE LA REACTION DE CRAQUAGE DU n-DECANE

Sur base d'une équation cinétique d'ordre 1, nous avons d'abord calculé les constantes de vitesse de la réaction de craquage du n-décane, entre 650° et 875°C, dans les deux réacteurs de 2,6 et 5,0 mm de diamètre.

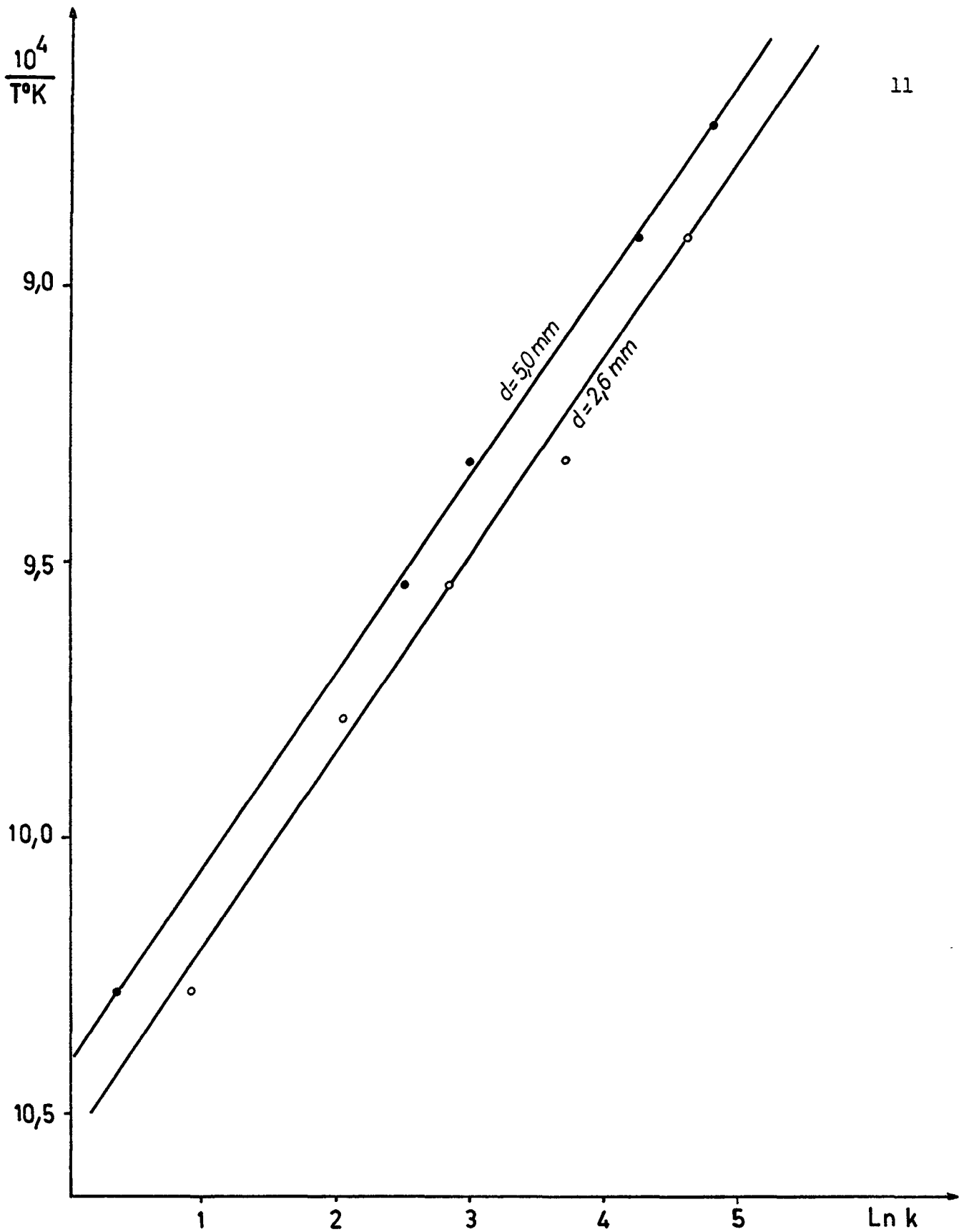
Les droites obtenues, pour la détermination graphique de l'énergie d'activation, en portant le k en fonction de l'inverse de la température, sont parallèles (fig. 4) et montrent donc que l'énergie d'activation de craquage du n-décane est identique dans les deux réacteurs. La valeur déterminée en est de 57 Kcal et est en accord avec les valeurs de la littérature.

De cette comparaison, nous pouvons conclure que seul le facteur de fréquence k_0 de la réaction est affecté par la variation du diamètre du réacteur.

Nous avons également pyrolysé le n-décane, à 775°C, dans des réacteurs d'un diamètre variant entre 1,8 et 7,7 mm, pour des temps de séjour variant de 0,1 à 0,2 sec.

Nous avons calculé les constantes de vitesse de la réaction de craquage et nous les avons portées en graphique en fonction du rapport $\frac{\text{Surface}}{\text{Volume}}$ du réacteur (Fig.5)

Nous constatons que, dans l'intervalle de variation du diamètre du réacteur étudié, il existe une relation linéaire entre la constante de vitesse et le rapport Surface/Volume du réacteur.



11

Fig. 4 - PYROLYSE DU n-DECANE
 DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DU CRAQUAGE
 EN REACTEURS DE 2,6 mm ET 5,0 mm DE DIAMETRE.

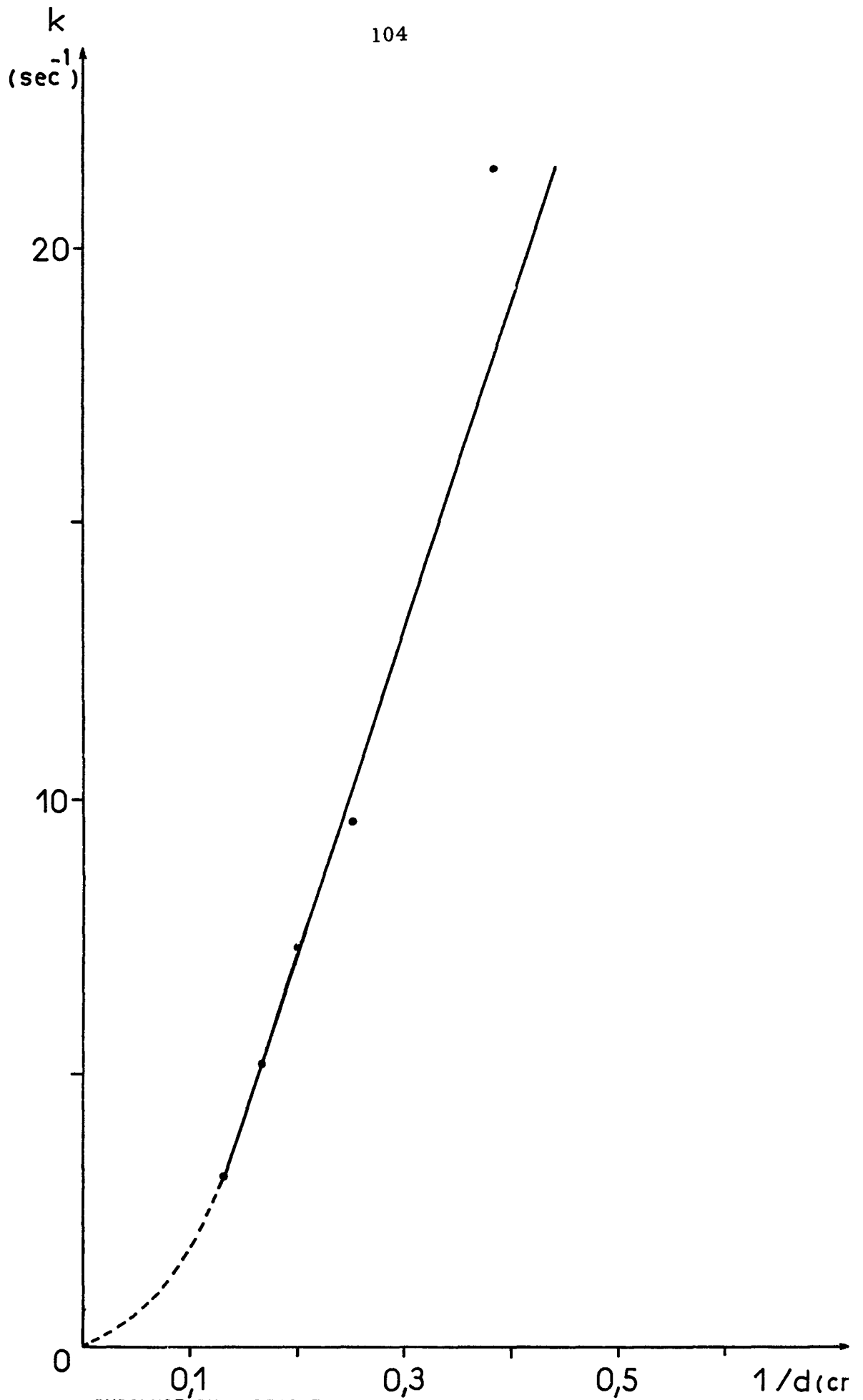


Fig. 5

- PYROLYSE DU n-DECANE

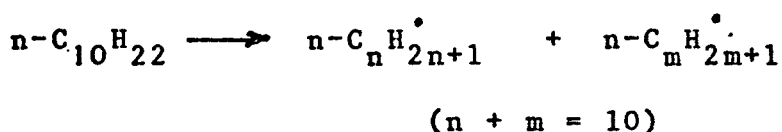
INFLUENCE DU DIAMETRE DU REACTEUR SUR LA CONSTANCE DE VITESSE
DU CRAQUAGE.

L'influence du rapport S/V sur la vitesse de dégradation des hydrocarbures est peu décrite dans la littérature (3 à 7), les auteurs préférant analyser les effets dus à l'imprégnation des parois du réacteur au moyen d'oxydes en général. Il y a alors plutôt utilisation de catalyseurs avec une variation de la surface active de celui-ci.

Dans le cas présent nous nous sommes assuré :

- a) de l'homogénéité de la température sur toute la section du réacteur
- b) de la constance de l'énergie d'activation de la réaction de dégradation.
- c) de l'absence d'oxygène par balayage à l'azote du réacteur avant toute mesure.

La seule hypothèse que nous puissions émettre est l'augmentation du nombre de moles de n-décane subissant la première étape de la réaction radicalaire en chaîne du craquage, c'est à dire :



résultant d'une augmentation du nombre de moles de n-décane présentes dans le volume correspondant à une unité de surface, lequel volume diminue si le diamètre du réacteur augmente.

Cette hypothèse pourrait être vérifiée en étudiant, dans le même réacteur, l'influence de la pression partielle du n-décane, à température constante, sur le taux de pyrolyse de celle-ci et la constante de vitesse du craquage.

L'effet observé devrait être identique à celui dû à la variation du diamètre du réacteur.

D'autres procédés peuvent encore être proposés, tels le remplissage du réacteur au moyen de silice ou le dépôt d'un revêtement inerte sur la paroi.

V. CONCLUSIONS

La dégradation thermique du n-décane obéit à une équation cinétique d'ordre 1 dont l'énergie d'activation vaut 57 Kcal.

La comparaison des réactions de pyrolyse du n-décane, réalisée dans deux réacteurs tubulaires de diamètre différent, montre que les mécanismes de dégradation sont identiques mais qu'il existe une influence du diamètre du réacteur sur la vitesse de cette dégradation.

L'augmentation du rapport de la Surface au Volume du réacteur accélère notablement la réaction de dégradation du n-décane.

Nous avons pu mettre en évidence l'absence d'effet catalytique dans le phénomène étudié et nous avons pu exprimer une relation linéaire, dans l'intervalle des diamètres de réacteur étudié, entre la vitesse de dégradation et le rapport Surface/Volume du réacteur.

L'effet de paroi observé peut être attribué à une augmentation du nombre d'initiateurs de la chaîne réactionnelle radicalaire du craquage, ceux-ci naissant sur la paroi chaude du réacteur.

BIBLIOGRAPHIE

1. P.BREDAEL
Ann. Mines Belgique 2, 2-6, 1974
2. P.BREDAEL
Ann.Mines Belgique : à paraître en 1975
3. R.V. SINITSINA et A.D. STEPUKOVITCH
Neftekhimiya 6 (5) 715, 1966
4. J.CHRYSOCHOOS et W.D.BRYCE
Cau.J.Chem. 43, 2092, 1965
5. V.VOÏEVODSKY
Trans.Farad.Soc. 55, 65, 1959
6. N.NICLAUSE et R.MARTIN
Ind.Chim. Belge 32 (3), 621, 1967
7. J.GERMAIN et R.MAUREL
Génie Chimique 88 (4) 122, 1962

Formation of low boiling aromatic liquids from coalG. O. Davies and F. J. Derbyshire.1. Introduction

Recent events in the petroleum industry have prompted a worldwide re-appraisal of the long-term hydrocarbon supply and numerous sets of statistics have shown that the total known global reserves of coal could supply the world's current energy demands for 600 to 1,000 years whereas with the present known reserves, petroleum production will decline early in the 21st century. An increasing proportion of the industrial and domestic energy demands currently derived from these fossil fuels could be provided by atomic power so the major impact of a diminishing petroleum supply will be felt in the petrochemical and automotive fuel markets. Hydrocarbon liquids, suitable for both markets were manufactured from coal nearly 50 years ago and although the processes e.g. Bergius, Pott-Broche, were inefficient and could not compete economically with cheap petroleum crude they did establish a foundation for coal conversion technology.

There have since been many advances in hydrocarbon conversion technology in the petroleum industry particularly in the understanding of catalyst promotion and a new look at coal conversion is to be made in the UK based on the following route:

Extraction of coal	Catalytic	Refining of
with coal derived	→ hydrogenation of	→ hydrogenation
solvents	coal extracts	products

This processing scheme will have the specific target of producing low-boiling aromatic liquids that could be used as the basic raw materials for chemicals and plastics and for the manufacture of special automotive fuels. A schematic flow diagram of the proposed commercial process is shown in Fig. 1 and this report describes the chemical, kinetic, and mechanical problems to be solved in a development programme at the Coal Research Establishment and summarises progress to date.

2. Coal Conversion Theory

The technology of the solvent extraction stage of the process is the subject of a separate paper to be presented at this Conference, and the work described herein deals with the hydrogenation stages only.

2.1 Nature of extract to be used

Analysis of coal extracts made from high and low rank coal are given in Table 1 together with the analysis of the parent coal and the solvent oil employed. The molecular weight of an extract, containing 50% retained solvent oil is estimated to be about 1,000.

The distillation range of the low rank coal extract (50% soluble oil) gives approximately zero light oil (b.pt $<200^{\circ}\text{C}$) 16% medium oil (b.pt 200- 300°C) with the remainder a heavy oil boiling above 320°C .

The distinctive feature of an extract, in comparison to its parent coal, is its extremely low ash content, which could greatly benefit catalyst life. Many of the physical properties of the extract can be modified by the retention of solvent. This will be important in obtaining the stable, pumpable feed stock for delivery to the hydrogenation reactors but as the solvent itself can be hydrogenated then the amount of solvent retained must be carefully optimised.

2.2 Hydrogenation reactions

The reactions involved in the hydrogenation of coal extracts are complicated by the multiplicity of compounds in the feedstock and the numerous alternative and/or simultaneous ways that these compounds can react with hydrogen at high temperature and pressure in the presence of catalysts. The reactions can however be conveniently grouped under the following headings.

(a) Hydrofining

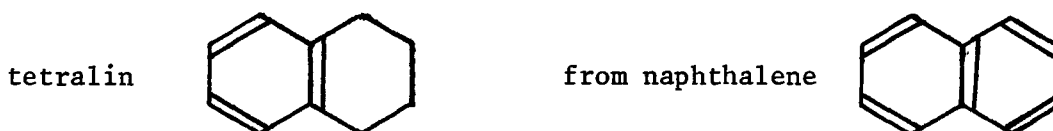
This term defines the removal of heteroatoms from the feedstock structure.

These are mainly sulphur, oxygen and nitrogen which are removed for the most part as hydrogen sulphide, water and ammonia. This removal is expensive as it consumes hydrogen. The cost however could be justified in order to meet the tight product specifications for premium fuels and

chemical feedstocks which usually demand low sulphur and nitrogen contents. Furthermore the presence of nitrogen in heterocyclic compounds could be detrimental to catalytic hydrocracking as basic nitrogen compounds deactivate acidic cracking sites. Heteroatom removal may also assist the breakdown of the larger coal molecules since these often contain heteroatomic linkages which are easier to break than carbon-carbon bonds. This has been corroborated in preliminary autoclave tests (see results section) which showed that low-rank coal extracts, with higher heteroatom content, could be more easily hydrogenated than high-rank coal extracts under similar conditions.

(b) Hydrogenation

So far the term hydrogenation has been used to generally describe the process of upgrading coal by contact with hydrogen. Here it is used specifically for the addition of hydrogen to unsaturated compounds eg. the formation of



The formation of hydroaromatics such as tetralin may be beneficial to the overall process since such compounds are believed to function as hydrogen donors and can be used advantageously as coal solvents in the extraction stage. However some hydrogenation reactions, such as the conversion of benzene to cyclohexane, are undesirable as they reduce the yield of primary aromatic products.

(c) Hydrocracking

This term is used to describe the hydrogenation reactions in which large molecules are thermally and catalytically broken down into smaller molecules and stabilised by the addition of hydrogen. In coal extract hydrogenation, it is the breakdown of multi-ring aromatic molecules to naphthalenes and benzenes which is desired. Excessive hydrocracking to yield gaseous products should be minimised.

2.3 Desired products

In the scheme described in Fig. 1 the primary products have been defined as low-boiling liquid hydrocarbons containing a high proportion of basic aromatic liquids e.g. benzene, toluene and zylene. With selected catalysts it may be possible to adjust processing conditions to vary the composition of the light-oil products to match specifications for a variety of chemical feedstocks or special fuels. However, the primary aim in these early days of our development programme is to obtain a high yield of low boiling liquids whilst at the same time retaining a satisfactory yield of heavier oil components that are suitable for recycle to the extraction stage.

3. Processing problems associated with extract hydrogenation

A review of previous work in coal liquefaction processing with coal slurries has highlighted many problems that were experienced at the extreme operating conditions employed ie. high temperature ($>400^{\circ}\text{C}$) and high pressures ($>300\text{b}$). Some of these problems will be retained in the current processing scheme but the success of the extraction stage, piloted for electrode coke manufacture, and the high selective activity of modern petroleum catalysts at moderate reactor conditions will alleviate many of the difficulties encountered. The development programme includes an investigation of the following aspects associated with the scheme.

3.1 Reaction Kinetics

Ultimately, the overall reaction rate will depend upon catalyst activity and the development of suitable catalysts for coal hydrogenation is described in Section 4. However there are other physical factors which can affect the overall rate and these are discussed below.

3.1.1 Competing Reactions

The hydrogenation reactions described previously in Section 2.2 will certainly require high reaction temperatures ($>400^{\circ}\text{C}$), when competitive dehydrogenation reactions can also occur which induce polymerisation. In order to maximise hydrogenation and minimise dehydrogenation the following

conditions must be met:

- (i) The concentration of dissolved hydrogen must be maintained as high as possible and must be uniformly distributed throughout the liquid phase. Experimental measurements have shown that hydrogen solubility in extracts increases with temperature and pressure so these must be kept as high as possible in the hydrogenating reactor. The advantages of hydrogenation at very high pressures (up to 700b) will be investigated in the laboratory basic studies work so that commercial operating pressures can be optimised between product yield and equipment and operating costs. The upper temperature limit will probably be governed by metal strength but again an optimum value will have to be determined.
- (ii) The degree of agitation in the reactor should be sufficient to disperse gaseous hydrogen and to minimise diffusional boundary layers at the catalyst surfaces. Mixing in the reactor system is a function of both reactor design and operating conditions. It can perhaps be described in a qualitative way by remembering that the influence of the catalyst in selectively promoting certain reactions can only be achieved at the catalyst surface so that the mixing should ensure that all elements of the liquid extract should be in regular contact with the catalyst.
- (iii) Hydrogenation reactions are generally exothermic. It has already been pointed out that there may be an optimum hydrogenation temperature so there could be advantages in maintaining isothermal conditions in the reactor. This isothermal state will be encouraged by the agitation specified above but some convenient way of removing heat from the reactor system must also be designed.

3.2 Ancillary processing requirements

In addition to the chemical and kinetic control required in the hydrogenation reactors there are several problems associated with ancillary equipment required for continuous processing-

(i) Pumping

A coal extract with a 40-60 coal/solvent composition has a softening point of approximately 150°C and will have to be heated to approximately 220°C before the viscosity is reduced to a pumpable value (~200 cps).

To pump molten extract at this temperature to the high reactor pressures (300b) is an arduous duty and some pump development work is required.

(ii) Preheating

To achieve maximum useful residence time in the reactor the extracts should be preheated to a reactor temperature. Unfortunately the extract is heat sensitive above 250°C when dehydrogenation with polymerisation occurs. Methods of rapid heating, possibly with the addition of hydrogen, will have to be developed.

(iii) Pipeline heating

A similar problem exists in transfer lines where it will be necessary to optimise between small bore-short residence time- high pressure drop tubes and the converse properties of larger bore tubes.

(iv) Secondary control

On the downstream side of the reactors there are problems in gas/liquid separation, level control and pressure let-down which will need considerable development. It is assumed that the technology required for product fractionation and gas scrubbing will be available from experience in the petroleum industry.

It is intended to develop ideas for continuous processing in a small pilot plant that is to be built at Stoke Orchard early in 1977.

4. Catalyst Design

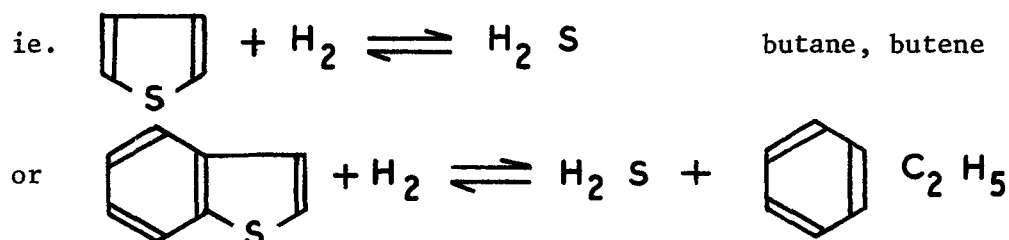
To date there is no catalyst commercially available which has been specifically designed for coal hydrogenation. Investigations of the process so far have used commercial petroleum hydrotreating catalysts and many of these have been evaluated for coal liquefaction and hydro desulphurisation by American workers (ref 1). Since the economic viability of coal hydrogenation

1. Kawa, W. et al. U.S.B.o.M. Paper presented at 167th National Meeting, Am. Chem. Soc., April 1974.

is dependent upon the availability of a suitable catalyst, a major proportion of the basic research effort must centre on catalyst development. Our catalyst development programme is based on a theoretical/empirical approach. A catalyst design study has been made in which the theoretical criteria have been evaluated for the catalytic hydrogenation of selected molecular structures. The principle types of reaction which were examined were (a) de-sulphurisation (b) de-nitrogenation (c) de-oxidation and (d) hydrocracking and examples of target reactions are given below:

(a) Desulphurisation

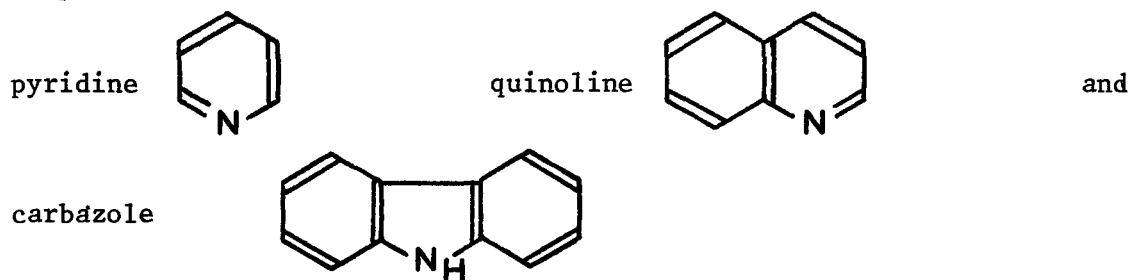
The reactions considered were the reduction of thiophene and benzthiophene



The requirement for these reactions are double bond saturation and C-S bond splitting. In the case of benzthiophene, hydrogenation of the aromatic ring is to be avoided.

(b) Denitrogenation

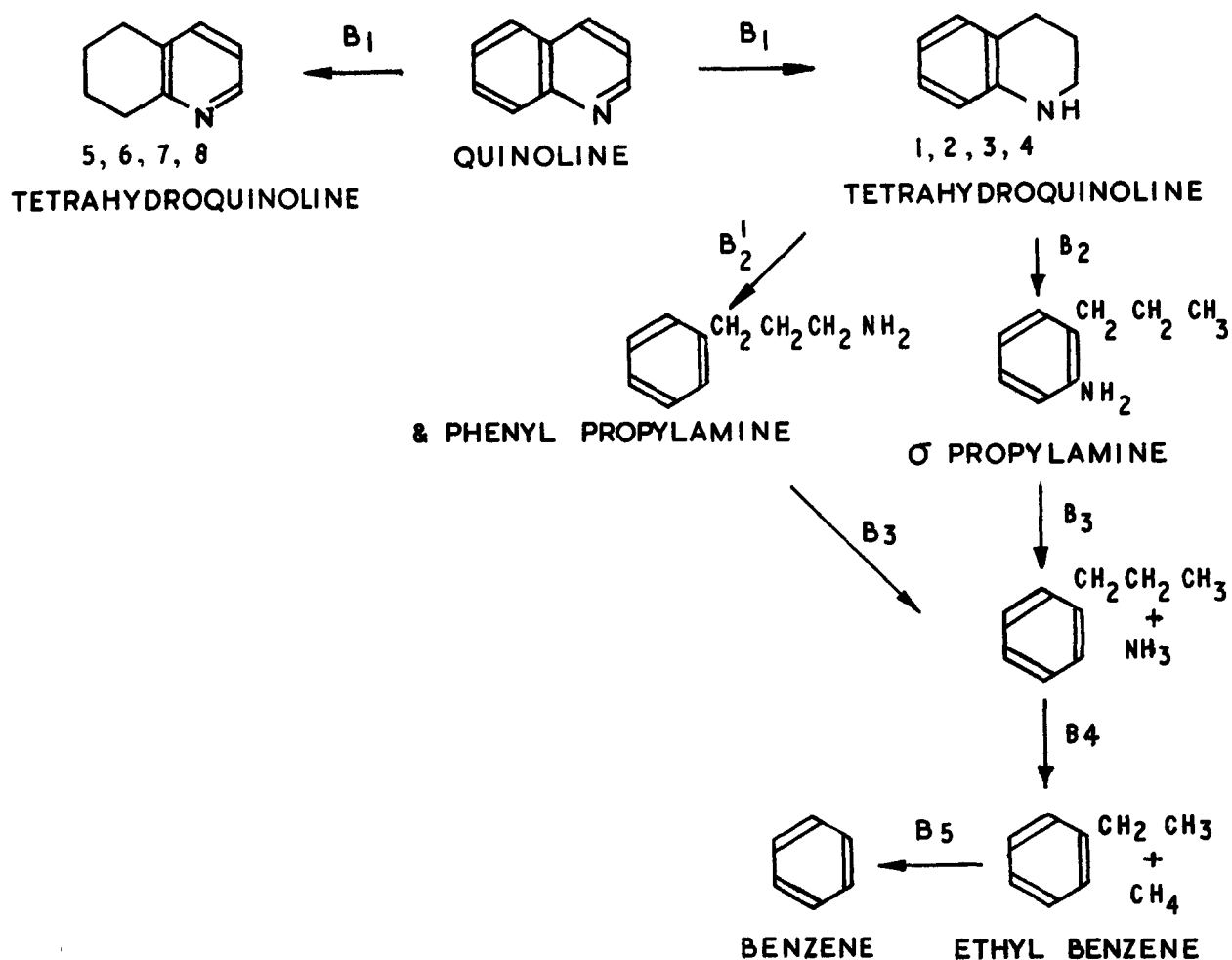
Compounds studied here were



Nitrogen is more difficult to remove by catalytic hydrogenation than sulphur and, as mentioned previously, nitrogen compounds can have an adverse effect on catalyst activity. There is also some evidence that the presence of nitrogen heterocycles can impair sulphur removal.

The deactivating influence of nitrogen compounds on cracking catalysts increases with ring aromatic character ie. in the order amines \rightarrow indole \rightarrow quinoline \rightarrow acridine. The resistivity to hydrodenitrogenation also increases in this series.

Using quinoline as an example, the following hydrogenative scheme is one of several which can be drawn from a knowledge of intermediate compounds which have been isolated^(*) under different conditions.



Three main steps can be identified:

(bi) Reduction of one of the quinoline rings

The pyridine ring is first hydrogenated and the product is mainly 1, 2, 3, 4 tetrahydroquinoline. Small amounts of 5, 6, 7, 8 tetrahydroquinoline are also formed.

(*) Weisser, O. and Landa, S. "Sulphide Catalysts, their Properties and Applications." Pergamon Press, 1973.

(bii) Breaking down of tetrahydroquinolene

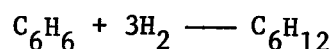
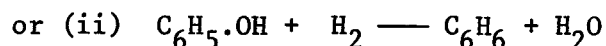
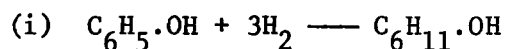
The pyridine ring opens in either the 1-9 or 1-2 positions. C-N bond breaking gives γ -phenylpropylamine, C-C bond breaking gives rise to the formation of an n-alkylamine. C-N bond breaking is favoured.

(biii) Decomposition of anilines and amines

Breakdown of γ -phenylpropyl amine is rapid and much more facile than breakdown of propylaniline.

(c) Deoxidation

Phenol was taken as the model structure for deoxidation for which there are two basic routes, depending on the reaction conditions and the hydrogenation activity of the catalyst.



In both cases hydrogenation of the aromatic ring occurs which is undesirable but may be unavoidable.

(d) Hydrocracking

Anthracene and phenanthrene have been used to evaluate catalyst requirements for the breakdown of multiring compounds.

After considering the foregoing reactions individually and the catalyst requirements in terms of;

- (1) surface adsorption related to bonding, lattice spacings and metallic co-ordination;
- (2) acidity and semiconductivity;
- (3) interaction with the support, support acidity and pore size distribution;
- (4) use of promoters;
- (5) catalyst surface area;
- (6) resistance to poisoning;
- (7) the prevention of undesirable hydrogenation and hydrocracking reactions.

The results were combined to give overall catalyst specifications for coal extract hydrogenation.

The design has predicted a number of potentially useful catalysts, some of which are commercially available while others are novel preparations. These will be prepared and evaluated to provide information for catalyst ranking and for modification and improvement to the design.

A special apparatus, defined as a Micro-reactor, has been developed for rapidly testing the short term activity of hydrogenating catalysts. The products from the short hydrogenation tests will be analysed and an index will be derived by which the catalysts will be ranked with respect to selected activity. It is anticipated that two catalysts per day could be tested provided that a rapid method of analysis can be designed to give a suitable ranking index.

5. Results from Preliminary Studies

5.1 Autoclave tests

5.1.1 Experimental

The preliminary studies were carried out in a 2 litre stirred autoclave at 140 bar, temperatures up to 450°C and times of up to 4 hours.

The coal feedstock was loaded into the reactor and hydrogen was continuously passed into the bottom of the autoclave through a sintered stainless steel disc, with 10 micron pores, at a rate of 6 l min⁻¹ at N.T.P. The disc assisted mass transfer of hydrogen to the liquid by creating a large gas-liquid interfacial area and, at the end of the experiment, served as a filter medium allowing separation of liquid products from catalyst and solid carbon residues.

The catalyst was cobalt molybdenum on alumina, a commercial hydrofining catalyst. To allow good contacting in this system the catalyst was ground to -72 B.S. mesh and mixed with the extract. This removed any advantages that the proprietary form might offer, but this was considered justifiable for the purposes of a preliminary feasibility study. The catalyst to feedstock weight

ratio was varied from 1:4 to 1:20.

Extracts from a high and low rank coals were hydrogenated. The extracts contained 50% w/w of coal derived material dissolved in a solvent oil. Since the oil is hydrogenated as well as the coal material, some experiments were performed to investigate the effect of catalytic hydrogenation of the oil alone.

The analyses of the solvent oil, coal extracts and parent coals are given in Table I.

5.1.2 Results and discussion of autoclave tests

The hydrogenation achieved in these preliminary experiments, where time and catalyst concentration were varied, was shown by

- (a) changes in the solubility of coal extracts in benzene, chloroform and quinoline which increased after hydrogenation, Table 2,
- (b) the fall in extract softening point with time, Figure 2,
- (c) the increase in the hydrogen to carbon atomic ratio, e.g. H/C for high rank extract was 0.62, whereas the hydrogenated filtrate ratio was 0.90 and for solvent oil (0.79) the filtrate ratio was 1.06 after 4 hours under the conditions in Figure 2,
- (d) decrease in the yields of filtrate and residue and increase in the condensate yield,
- (e) decrease in the filtrate distillation ranges,
- (f) heteroatom removal. The ease of removal appeared to be increasing in the order nitrogen, oxygen and sulphur. Non-catalytic hydrogenation of solvent oil showed that the sulphur content was halved in 4 hours.
- (g) The low rank coal extract was most altered by hydrogenation, the aromatic nature of the products decreasing with increasing severity of hydrogenation. The higher boiling point fractions contained considerable proportions of hydroaromatics, over 85% of the carbon being present in ring structures.

The generation of hydroaromatics is of interest since these would be expected to function as hydrogen-donor coal solvents (Ref 2). This is

important since, in order to make coal extract hydrogenation self-sustaining, it is necessary to generate oils with a coal solvent power at least as high as that of the original oil.

The gas yield which was principally methane was of the order of 2-3% for nearly all the experiments.

The yields of light, middle and heavy oils were found by distilling the liquid products. The majority of the condensate (90% or more) was classified as light oil with the remainder middle oil. (200-320°C). The filtrate consisted principally of middle oil (75-90%) with 1-4% residue and the rest heavy oil. A typical distribution with time is shown in Figure 3, and ultimate analyses of distillate fractions from these oils are shown in table 3. Initially, the decrease in heavy oil corresponds to an increase in medium oil and in light oil production. Later, the rate of decrease in heavy oil yield slows and is accompanied by a fall in the medium oil yield while the rate of light oil production appears to be constant. It seems probable, therefore, that the hydrogenation process is sequential in the series heavy oil to medium oil to light oil and that the medium oil yield reflects a difference between the rate at which it is generated from heavy oil and the rate at which it is lost in light oil production. In addition, very little condensate was produced in the first hour of hydrogenation, there being effectively an induction period, which tends to support this postulate of sequential reaction.

Figure 4 shows plots of the H/C atomic ratio of the filtrate against time for solvent oil and high rank coal extract. The results are extrapolated beyond zero time to correct for reactor heating and cooling periods. It should be noted that the H/C ratios were determined for the reactor contents (filtrate) after filtration when the lighter ends flash off and are collected in condensate traps, consequently values are probably lower than those obtained at reactor conditions.

The curve shapes are similar for oil and extract feedstocks and indicate that the rate of increase of the H/C atomic ratio falls to a low value under these conditions.

This effect is also exhibited in Fig. 5 that shows change in H/C ratio with equivalent liquid hourly space velocities (L.H.S.V.) The L.H.S.V. concept, normally applied to continuous catalytic reactors, has been adopted, in an attempt to combine batch-time and catalyst/feedstock ratios. The L.H.S.V. is defined as the feedstock volume per catalyst volume per unit time. Possible reasons for this falling rate are

- (i) a change of chemical reaction and/or,
 - (ii) limitation by some physical processing parameter.
- (i) Changes in chemical reactions

It is useful here to consider what may be taking place in the reactor. The H/C ratio is an average value which represents a whole range of components ranging from the heaviest component of the feedstock to those components which are about to distil over. Some concept of the distribution about this mean is given by the yields of light, medium and heavy oils given in Figure 3 and it is interesting to note that the decrease in heavy oil yield follows the increase in H/C ratio. The initial relatively rapid changes may indicate that the principal reactions at this stage are hydrogen additions to the more easily hydrogenated components. As these are depleted, the more difficult hydrogenation and hydrocracking reactions become the rate limiting steps, corresponding to a slower rate of heavy oil decrease and the onset of measurable condensate production.

The average H/C carbon ratio would tend to increase as the heavier components are upgraded, but this will be countered by the loss of lighter ends from the system and the net change will be governed by the relative rates of these processes.

The H/C atomic ratios of the condensates should be approximately constant since, as soon as the components achieve a H/C ratio commensurate with a sufficiently low boiling range, they will distil over. This was borne out by measurements of the H/C ratios of condensate samples taken at half-hourly intervals through a 4 hour hydrogenation which showed a variation of less than $\pm 3\%$.

(ii) Physical processing limitations

The reaction rate might be limited by the degree of agitation in the system which could explain the insensitivity of the data to substantial differences in catalyst concentration. This requires further investigation. Also, the grinding of the catalyst into a powdered form may have modified overall catalyst activity.

Additionally, it might be suggested that the rate of hydrogen dissolution is a limiting step. Measurements of the solubility of hydrogen in solvent oil have shown that about 0.5% w/w of hydrogen can be dissolved at 450°C and 140 bar. Assuming the oil to be initially saturated, the dissolved hydrogen could account for an increase in the H/C atomic ratio from 0.79 to about 0.85, after which the rate of hydrogen uptake would begin to reflect the hydrogen dissolution rate. This does not satisfactorily explain the results obtained since the total hydrogen in a saturated solution would only account for 25% of the hydrogen added to the extract in the first hour.

TABLE I

Analyses of solvent oil, coals and coal extracts

	Recycle oil	Beynon high rank coal	Annesley low rank coal	Beynon coal extract	Annesley coal extract
Carbon % d.a.f.	90.8	90.0	84.2	90.5	89.3
Hydrogen	5.8	4.7	5.4	4.7	5.0
Nitrogen	0.95	1.4	1.9	1.6	1.75
Oxygen	1.4	2.9	7.6	2.1	2.9
Sulphur	1.00	1.55	0.65	0.9	0.55
H/C atomic ratio	0.77	0.62	0.76	0.62	0.67
Softening point (ring and ball)				235 ^o C	231 ^o C
Proximate analysis					
volatile matter, % d.a.f.				46.8	48.5
ash, % a.r. (as received)				0.4	0.2
Insolubility in;					
Cyclohexane, % a.r.				66	N.D.
Chloroform				52	49
Benzene				50	55
Quinoline				13	2.5
Asphaltene content, % a.r.				12	25
Alcan coking value				63.9	66.5

TABLE 2Analysis of products from coal extract and solvent oilhydrogenation at 450°C, 140 bar for 4 hrs, catalyst to feed w/w ratio 1:4.

	Solvent oil filtrate	Low rank coal extract filtrate	High rank coal extract filtrate
Carbon % d.a.f.	91.1	91.8	92.0
Hydrogen	8.1	7.2	6.8
Nitrogen	0.1	0.65	0.6
Oxygen	0.6	0.4	0.6
Sulphur (total)	0.1	-	-
H/C atomic ratio	1.06	0.94	0.89
Proximate analysis			
Volatile matter % d.a.f.	99.5		
Ash % a.r. (as received)	0.01		
Insolubility in Chloroform ie. % a.r.	none	1	none
Benzene	none	6	3
Quinoline	none	0.2	0.4

TABLE 3

Ultimate Analyses of Distillate
Fractions of Hydrogenated Solvent Oil

Hydrogenating Conditions: 450°C 140b Time 4h
Catalyst/oil ratio 1:20

	Fraction Boiling Range		
	0-200°C	200-300°C	>300
C	90.0	92.5	92.4
H	9.7	7.5	6.7
O	0.5	0.2	0.6
N	nil	nil	nil
S	0.05	0.05	0.05
H/C	1.29	0.97	0.86

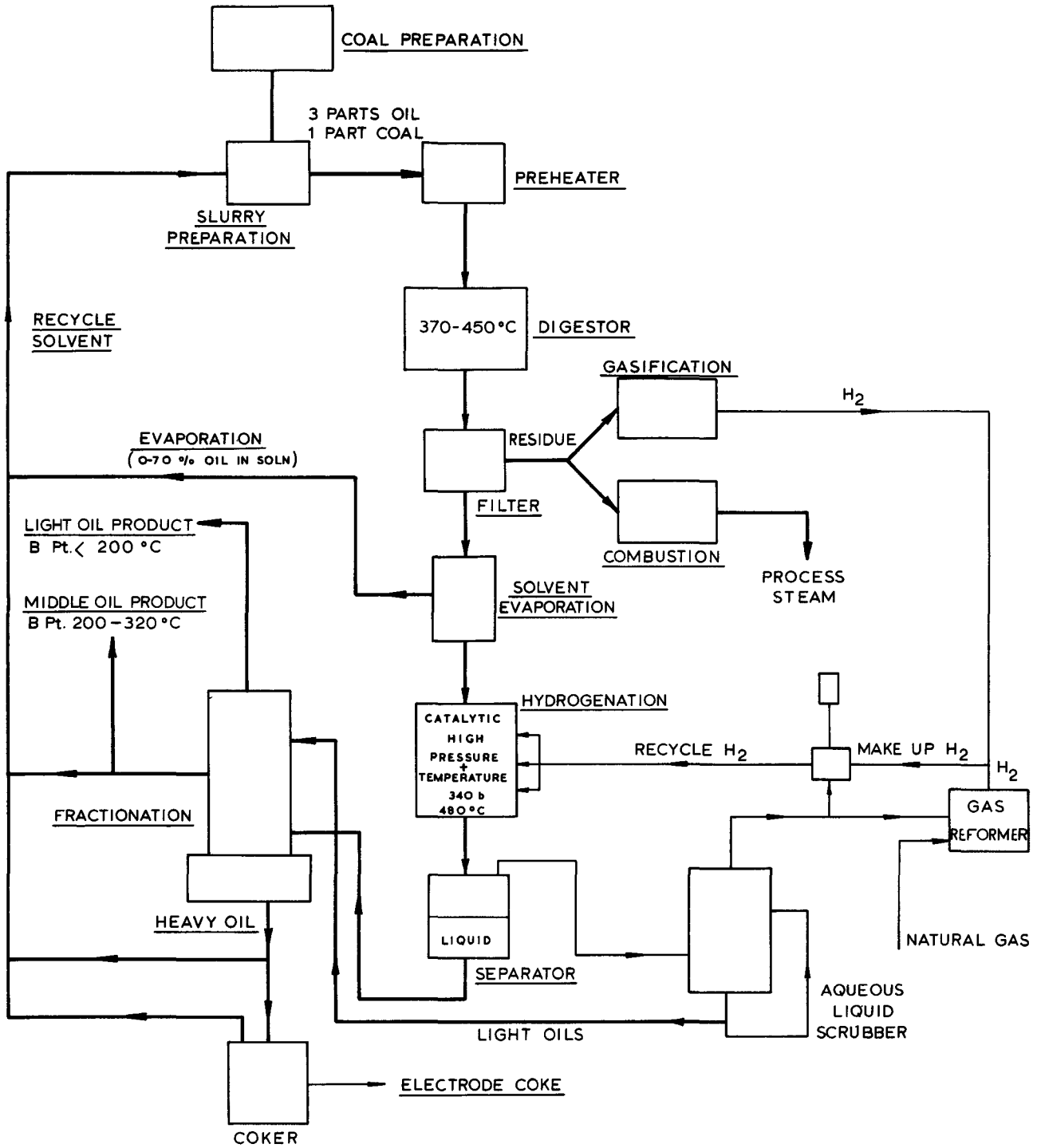


FIG. 1. PROPOSED SCHEME FOR MANUFACTURE OF LIQUID HYDROCARBONS FROM COAL

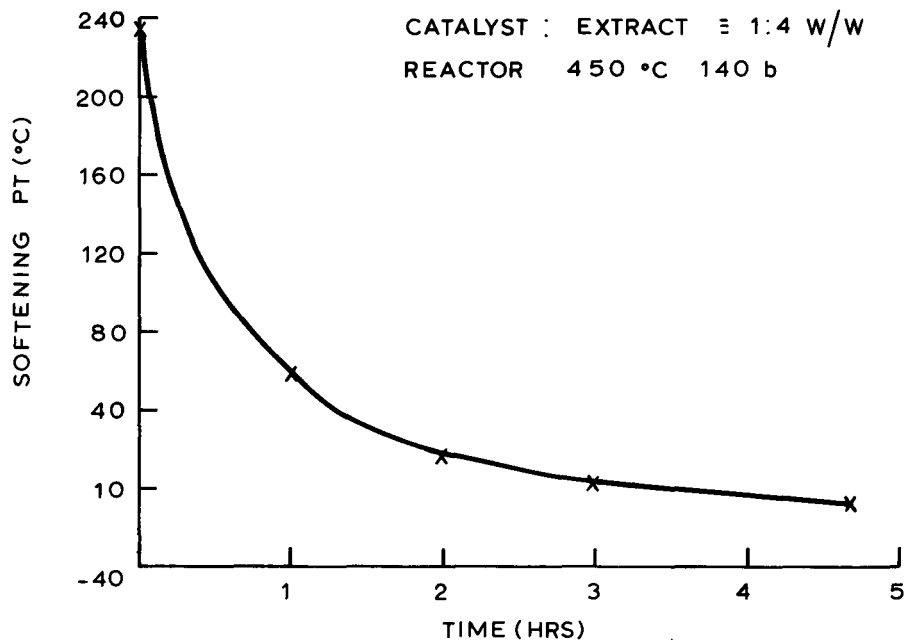


FIGURE 2. SOFTENING POINT VS TIME OF HYDROGENATION OF HIGH RANK COAL EXTRACT

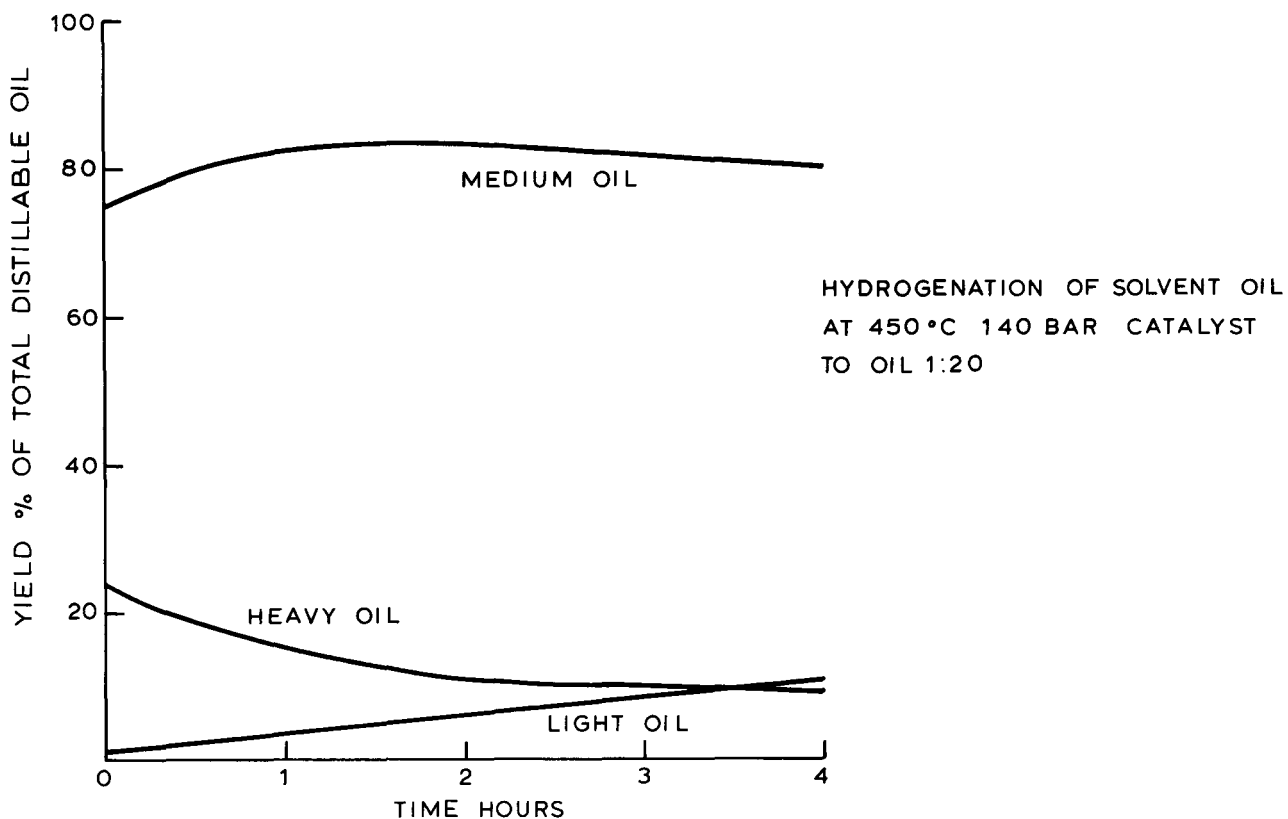


FIGURE 3. YIELDS OF OILS FROM HYDROGENATION OF SOLVENT OIL

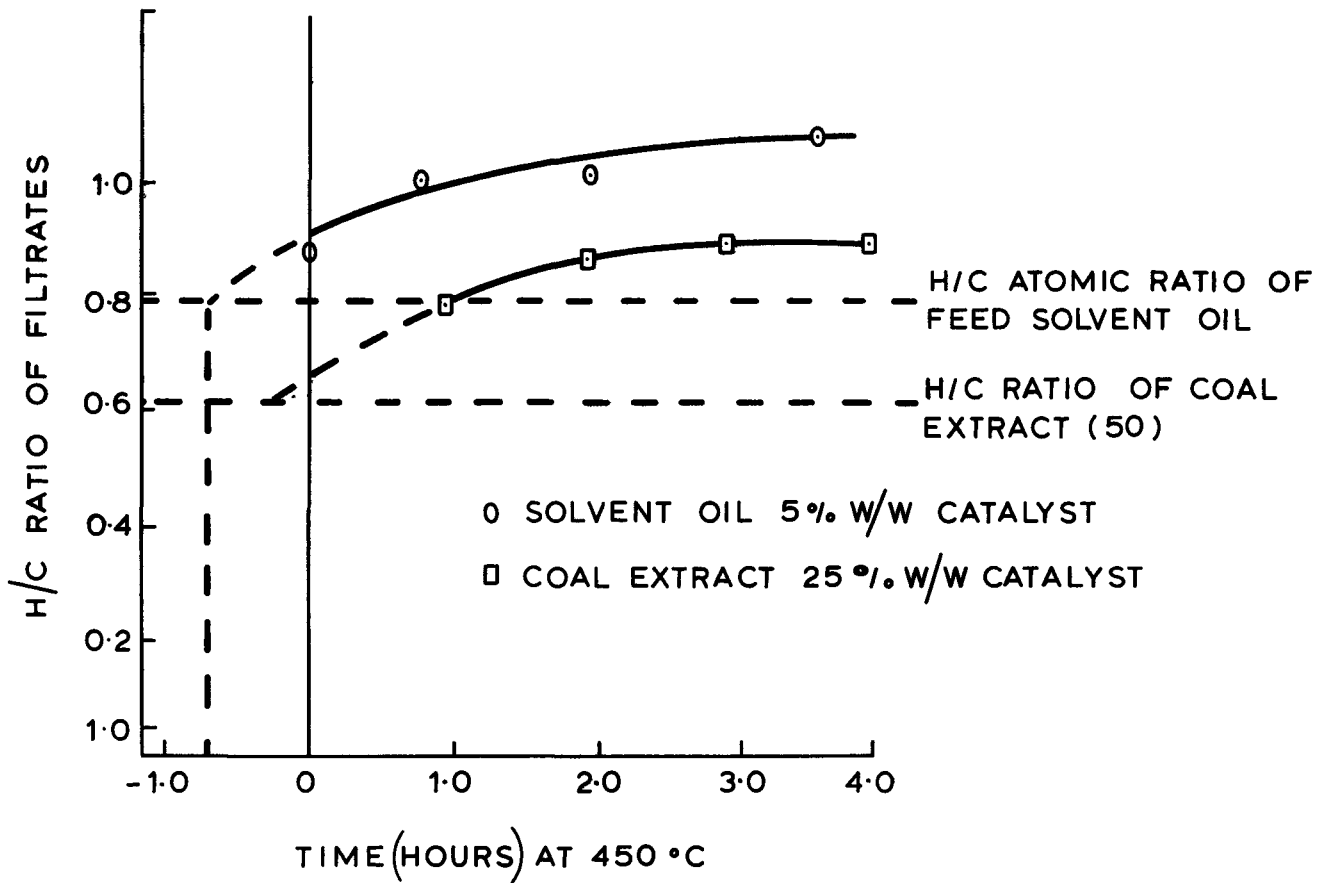


FIGURE 4. H/C RATIO OF FILTRATES AFTER HYDROGENATION AT 450 °C

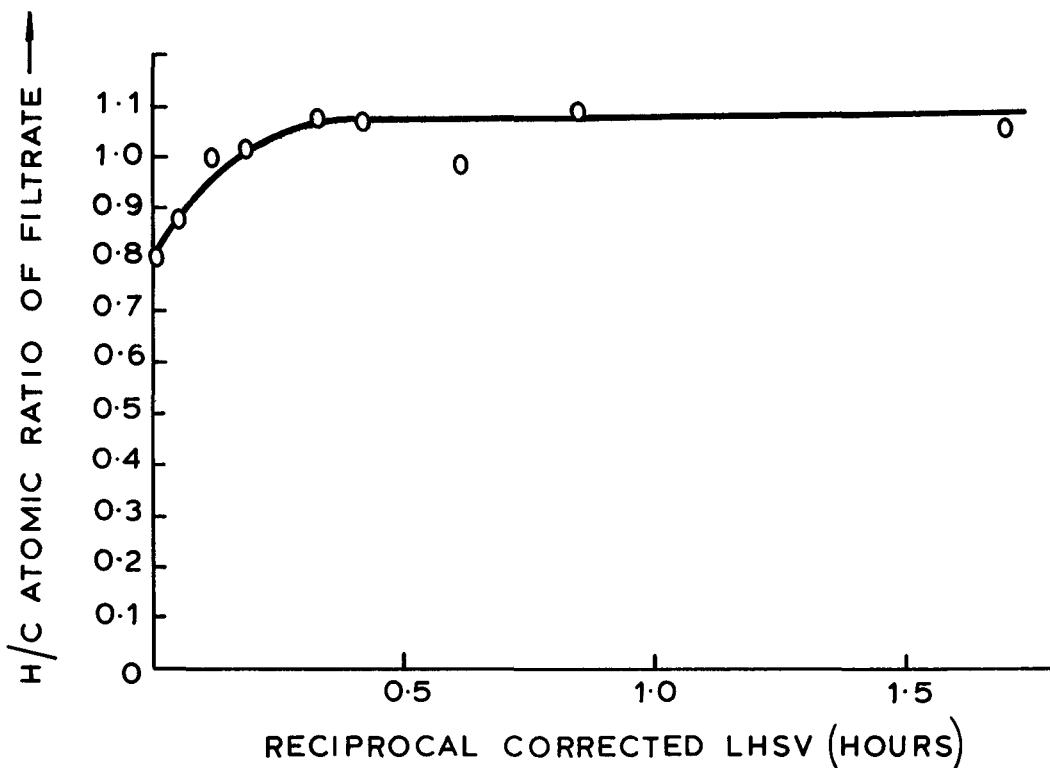


FIGURE 5. THE H/C ATOMIC RATIOS OF THE FILTRATES PLOTTED AGAINST RECIPROCAL CORRECTED LHSV

THE CHEMICAL COMPOSITION OF A GAS EXTRACT OF COAL

by D.F. Williams

INTRODUCTION

Knowledge of the structure of coal, the world's major hydrocarbon fuel resource, and of methods for deriving chemical feedstocks from coal, is now vital. With the decline of the carbonisation industry the Coal Research Establishment is actively investigating¹ newer methods for deriving these important raw materials.

One promising method involves the extraction of coal with supercritical gases^{2,3}. This is a technique which utilises compressed gases to volatilise high-boiling materials and effect their separation from a non-volatile residue⁴, and is applied to coal undergoing mild pyrolysis to extract the liquids which are formed. The liquids are readily recovered by condensation from the gas phase.

The extraction takes place at temperatures below those at which volatile matter is evolved by distillation, and extensive thermal degradation of the coal is avoided. The extract may therefore be representative of the lower molecular weight fractions of the coal, suggested by Vahrman^{5,6} to be retained in the 'pores' of the coal 'molecular sieve'.

EXPERIMENTAL

Extraction

The coal extract was obtained by semi-continuous extraction of Markham Main coal (N.C.B. Coal Rank Code 802) with supercritical toluene at 350°C and 10 MNm⁻² using a 40 litre autoclave system. A block diagram of the system is shown in Figure 1. A stream of supercritical toluene was passed through a heated bed of minus 1.6 mm coal in the extraction vessel, causing coal constituents to pass into the gas phase and leaving behind an involatile residue of char and mineral matter. The gas phase containing the dissolved constituents was withdrawn through a sintered steel filter in the outlet line and into a vessel at atmospheric pressure. Most of the extracted material precipitated from the gas phase at this pressure and was collected in a catchpot. The small amount of extract that had not been precipitated was recovered by condensing the gas phase and distilling off the toluene. The total yield of extract amount to 17.0% of the d.a.f. coal.

Fractionation of the extract

The extract was extracted first with 40-60°C petroleum ether and the insoluble material was further extracted with benzene. The petroleum ether solubles were subjected to gel-permeation chromatography (G.P.C.) on Sephadex-LH20 using benzene and ethanol as eluants, the fractions being denoted 'band A' and 'band B' respectively. A similar method was adopted to separate the pet-ether insoluble/benzene soluble fraction into 'band A1' and 'band B1'. The four bands were then fractionated individually by G.P.C. using Sephadex LH-20 with tetrahydrofuran as eluant.

A second sample of the petroleum ether solubles was also separated by adsorption chromatography on silica gel. Fractions were eluted successively with 40-60 pet-ether, benzene and methanol.

The overall fractionation scheme is outlined in Figure 2.

Analyses

Ultimate analyses were carried out as follows: carbon and hydrogen by semi-micro combustion; oxygen by a method based on that of Unterzaucher⁷; nitrogen by Kjeldahl digestion; and sulphur and chlorine by the high temperature method⁸. Phenolic hydroxyl was determined enthalpimetrically by the method of Vaughan and Swithenbank⁹.

Molecular weights were determined isopiesticly in tetrahydrofuran solution using a Hitachi-Perkin Elmer 115 apparatus.

Thermogravimetric analyses were carried out on a Dupont 900 thermal analyser. Approximately 20 mg samples were heated to 300°C in an atmosphere of nitrogen at 10°C min⁻¹.

Gas-liquid chromatographic (GLC) analyses were carried out on 6 m x 3mm stainless-steel columns with OV-17 methyl phenyl silicone oil stationary phase, and on a 6 ft x $\frac{1}{8}$ inch stainless steel column packed with 3% SE-30 silicone elastomer on 100-120 mesh Gaschrom Q, both with flame ionisation detection on Philips PV 4000 and Perkin Elmer 900 chromatographs. Various temperature programmes were employed with heating rates of 2°C/minute. Further chromatograms were obtained for the pet-ether eluate on a 50 m x 0.25 mm i.d. capillary column, (wall coated open tubular) (WCOT), using OV 101 silicone fluid stationary phase, and on a 50 ft porous layer open tubular (PLOT) column again coated with OV 101. In another experiment the PLOT column was coupled to an Edwards mass spectrometer.

Spectroscopy

100 and 220 MHz ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded for solutions in trifluoroacetic acid of the extract, and 100 MHz spectra for solutions in benzene-d₆ of some of its fractions, on Varian HA-100D and HR-220 spectrometers, by Physico-Chemical Measurements Unit (PCMU) Harwell. Tetramethylsilane (TMS) provided the lock signal. Broad-band proton-decoupled pulse Fourier - transform (PFT) ¹³C NMR spectra were recorded as described elsewhere ¹⁰.

Mass spectra were recorded on an AEI MS902 by PCMU. Consecutive low-resolution mass spectra of the benzene eluate were recorded at 12eV ionizing voltage for direct insertion probe temperatures of 100, 150, 200, 250 and 300°C with a constant ion-source temperature of 300°C. A high resolution ($M/\Delta M \approx 10^4$) 70eV spectrum was recorded for a pure compound separated from the extract by preparative gas chromatography of the benzene eluate.

Infra-red (IR) spectra were measured for samples prepared as smears on sodium chloride cells on a Perkin Elmer 457 grating spectrophotometer.

Results

The fractionation scheme yielded a range of fractions which the ultimate and functional group analyses and molecular weight determinations, summarised in Table 1, showed to be of widely different molecular type and size. Thermogravimetry in nitrogen of the gross fractions gave percentages involatile below 400°C in the same sequence as the molecular weights.

The analyses show that band B is approximately equivalent to the methanol eluate and that band A is roughly equivalent to the benzene and pet-ether eluates combined. Oxygen compounds, both phenolic and non-phenolic, are found mainly in bands B and B1. The pet-ether eluate is entirely aliphatic, and the aliphatics were also shown by sub-fractionation to be concentrated in band A, none being present in the other 'bands'.

Further characterisation of the fractions was attempted by spectroscopy and gas chromatography as follows:

^1H NMR spectra

The extract showed little extra fine structure at 220 MHz compared with the 100 MHz spectrum and no individual compounds were present in amounts large enough to be discerned in the spectrum.

Hydrogen types for spectra recorded for benzene- d_6 solutions were based on chemical shift (δ) assignments reported for numerous hydrocarbons¹¹ in another aromatic solvent, pyridine- d_5 , and for solvent fractions of coal¹²⁻¹⁴ and coal tar¹¹ in benzene- d_6 ^{12, 13} and pyridine- d_5 ^{11, 13, 14}. In many cases these limits correspond to minima in the spectra. Chemical shift data for hydrocarbons in trifluoroacetic acid are scarce and therefore a comparison was made for a number of pure reference compounds with shifts determined in carbon tetrachloride¹⁵. These revealed that, at least for protons bonded to carbon, δ values are similar to those in CCl_4 , and hence in other commonly used solvents such as chloroform- d and carbon disulphide. Hydrogen distributions for the whole extract were therefore determined on the basis of spectral assignments made previously for these solvents^{11, 16, 17} and phenolic hydroxyl was presumed shifted from its normal position¹⁶ in the aromatic proton band.

Hydrogen distributions are summarised in Table 1.

¹H NMR-based structural analysis

The analysis showed the pet-ether eluate to be paraffinic, with CH₂ and CH₃ groups the main contributors to the spectrum, together with relatively small amounts of cycloparaffins.

Ultimate and functional group analyses and molecular weight data were combined with ¹H NMR determined hydrogen distributions to calculate the average structural parameters of the aromatics in the whole extract, bands A, B, A1 and B1, and the benzene and methanol eluates in the following manner: ultimate analyses were corrected for chlorine and ash for all the fractions and for the paraffins in the extract and band A (as determined in the silica-gel fractionation); basic nitrogen in the extract was estimated from the percentage of an extract distillate oil soluble in hydrochloric acid. The total number of atoms per average molecule were then calculated (Table 2).

The properties of the average equivalent hydrocarbon (a.e.h.) of each of the aromatic fractions were now derived. The assumptions were made that (i) non-phenolic oxygen was of the ether type; (ii) non-basic nitrogen was carbazole type; and (iii) sulphur was thioether type. No correction for OH was necessary for solutions in benzene-d₆ since phenolic hydrogen absorbs in the aromatic region in this solvent.

The structural analysis scheme of Bartle and Smith was then applied* with the further assumptions that: (iv) the longest chain present is butyl; (v) that n-, iso-, and sec-butyls are present in equal numbers; and (vi) that n-propyl is present five times as often as each butyl. One carbon atom was associated with each olefinic hydrogen so that the olefines were considered cyclic, or if in a chain, then not α . Unsaturated structures were not incorporated further. Properties of each a.e.h. are summarised in Table 2.

In view of the importance of ^1H NMR-based structural parameters in delineating possible average structures, assumptions (i) to (vi) were further examined. Their modification, however, did not greatly affect the overall results of the analysis and the original assumptions appeared sound.

* The following formulae are consistent with this procedure where m, e, i, n, b, s and c are respectively the numbers of methyl, ethyl, isopropyl, n-propyl, n-butyl, isobutyl and sec-butyl groups per average molecule, and $\overline{\text{H}}_{\alpha}\text{-}J_a$, $\overline{\text{H}}_{\beta}\text{-}J_a$ and $\overline{\text{H}}_{\gamma}\text{-}J_a$ are the numbers of α , β and γ hydrogens (as defined in Table 1) per average molecule:

$$m = \frac{1}{3} \left(\overline{\text{H}}_{\alpha}\text{-}J_a - \frac{5}{12} \overline{\text{H}}_{\beta}\text{-}J_a - \frac{97}{324} \overline{\text{H}}_{\gamma}\text{-}J_a \right); \quad e = \frac{1}{6} \left(\overline{\text{H}}_{\beta}\text{-}J_a - \frac{19}{27} \overline{\text{H}}_{\gamma}\text{-}J_a \right);$$

$$i = \frac{1}{12} \left(\overline{\text{H}}_{\beta}\text{-}J_a - \frac{19}{27} \overline{\text{H}}_{\gamma}\text{-}J_a \right); \quad n = \frac{5}{27} \overline{\text{H}}_{\gamma}\text{-}J_a;$$

$$b = s = c = \frac{\overline{\text{H}}_{\gamma}\text{-}J_a}{27}$$

^{13}C NMR spectra and structural analysis

Carbon environments in the spectra of the benzene and methanol eluates were assigned on the basis of literature shifts^{18, 19} and have been summarised elsewhere¹⁰. Strong signals between 64 and 75 p.p.m. from $\underline{\text{C}}\text{S}_2$ arise from aromatic $\underline{\text{C}}-\text{H}$, and a less intense band between 45 and 64 p.p.m. is attributed to aromatic $\underline{\text{C}}-\text{C}$. The aliphatic carbon bands extend from 140 to 180 p.p.m. and include prominent peaks from $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ to an aromatic ring, and $\text{C}\underline{\text{H}}$ other than methyl, as well as a diffuse but apparently fairly intense band between 140 and 156 p.p.m. which includes methylene bridge carbons and certain carbons of naphthenes and of complex branched alkyl groups^{10, 21}. While quinone $\underline{\text{C}}=\text{O}$ signals are apparently absent from the spectra of both fractions, the methanol eluate alone contains bands assigned to $\underline{\text{C}}-\text{OH}$ (35 - 45 p.p.m.) and $\underline{\text{C}}-\text{O}$ of heterocyclic and aromatic ether (28 - 37 p.p.m.) and also $\underline{\text{C}}-\text{H}$ ortho to ether O^{20, 22}.

Long spin-lattice relaxation times and variable nuclear Overhauser enhancements (n.o.e.) make correlations dubious between the number of carbon atoms giving rise to a peak and the peak area in proton-decoupled PFT ^{13}C NMR. However, the gross assumption, based on data for a number of substituted aromatic molecules^{23, 24}, that the enhancement of $\underline{\text{C}}-\text{H}$ is three times that of $\underline{\text{C}}-\text{C}$, yields values of f_a and C_A , the percentage weight aromatic carbon in surprisingly good agreement with values of such parameters determined from ^1H NMR spectra for both benzene and methanol eluates¹⁰. Peak areas were therefore measured for a number of carbon types (Table 3) for a spectrum of the benzene eluate, and for four spectra of the methanol eluate recorded on two spectrometers to allow the precision of measurement to be determined for the percentage C distribution (Table 3).

This precision is, of course, not as high as for ^1H spectra ($\pm 0.2 - 0.5\%$)⁽¹⁶⁾, but still allows the conclusion to be drawn that differences (e.g. aromatic C-H) between benzene and methanol eluates are real. Comparisons of parameters determined indirectly from ^1H NMR spectra may now be made with the corresponding values determined from ^{13}C spectra (Table 3) and provide support for the assumptions of the ^1H NMR analysis except in two important respects:

- a) the indications from ^{13}C spectra of the presence of naphthenic and complex branched paraffinic side chains, not included in the ^1H scheme; it is noteworthy that a distinct signal is observed in the ^1H spectrum of the benzene eluate between 1.5 and 1.8 p.p.m. from T.M.S., a region characteristic²⁵ of β -naphthenic protons:
- b) Overlap of C-alkyl and aromatic bridgehead carbon signals in the ^{13}C spectrum makes it impossible to assign reliable values to these parameters taken separately: taken together however these types agree well with ^1H NMR values.

Low-ionising voltage mass spectrum of the benzene eluate

Peaks were observed at most mass numbers between 200 and 400, indicating the presence of a large number of different compounds. The mass range was in broad agreement with the molecular weight of 310 determined isopiesticly.

In view of the very complex nature of the fraction and the assumptions that would be necessary for even a semi-quantitative analysis to be made, further structural analyses based on the mass spectra were not considered worthwhile.

Gas-chromatographic analysis of the petroleum ether and benzene eluates

The chromatograms of the pet-ether eluate showed as the principal components a regular series of peaks attributed to the n-alkanes. These were identified from a chromatogram of a solution to which C₂₃₋₂₆ n-alkanes had been added. A quantitative analysis was made based on peak areas with n-tricosane as internal standard. Another fairly regular set of peaks correspond to the various methyl alkane series including the 2-methyl alkanes (iso series) and 3-methyl alkanes (ante-iso series)²⁶. Cycloparaffins may also be present in small amounts, (c.f. references 27 and 28).

The PLOT and WCOT chromatograms revealed the presence of a number of components other than the n-alkanes and their mono-methyl derivatives in significant concentration. Thus, relatively strong peaks were seen to occur between n-C₁₄ and n-C₁₅, between n-C₁₆ and n-C₁₇ and between n-C₁₇ and n-C₁₈. Two other smaller peaks appeared below n-C₁₄. The mass spectrum of the peak occurring between n-C₁₇ and n-C₁₈ showed the material to have a molecular ion at m/e 268 and major fragments at m/e 113 and 183. The latter two are diagnostic ions in the mass spectra of saturated isoprenoids²⁹. Retention data²⁶ for such compounds suggests that pristane (2, 6, 10, 14-tetramethylpentadecane - MW 268) is eluted immediately after n-heptadecane on SE-30. Our retention data on OV-101 relative to the n-alkanes correspond to literature²⁶ values for three other isoprenoids; phytane (2, 6, 10, 14-tetramethylhexadecane), norpristane (2, 6, 10-trimethylpentadecane) and 2, 6, 10-trimethyltridecane. Small peaks were also assigned to farnesane (2, 6, 10-trimethyldodecane) and 2, 6, 10-trimethylundecane, from a comparison with a chromatogram in reference 28. The concentrations of these compounds were comparable with their n-alkane neighbours. Full quantitative data for the alkanes are summarised in Table 4.

The chromatographic analysis of the benzene eluate was less informative. The chromatogram is dominated by a peak corresponding to a compound boiling near 282°C , and comprising $\sim 6\%$ of the fraction. This was identified by b.pt.³⁰, mass spectrometry³¹, NMR spectroscopy³² and infra red spectroscopy as bibenzyl. It is thought to arise by limited thermolysis, during the extraction, of the supercritical toluene, which was present in large excess.

A few other peaks can be matched. Thus small peaks were attributed to biphenyl, phenanthrene, pyrene and benze[a]anthracene and a slightly larger peak to fluoranthene.

DISCUSSION

Aliphatic constituents of the extract

Isoprenoidal hydrocarbons have been identified previously in coal-derived materials^{5, 26, 28, 33-35}, and are thought to be derived from biological precursors³⁶. In this work we were able to confirm the presence of phytane, pristane, norpristane, farnesane, 2, 6, 10-trimethyltridecane and 2, 6, 10-trimethylundecane in the pet-ether eluate of the extract. These compounds account in part for the $(\text{CH}_3/\text{CH}_2 + \text{CH})$ ratio determined for this fraction by ^1H NMR, and for the IR spectrum which shows the presence of branched chain paraffins.

Quantitative analysis of the n-alkanes (Table 4) shows evidence of a predominance of n-alkanes with odd carbon numbers over those with even carbon numbers, and for a bimodal distribution of the species; features characteristic of biogenic residues^{37, 38}. The range of n-alkanes detected (up to C_{31}) is fairly consistent with the number average molecular weight of the fraction (370; $\text{C}_{26}\text{H}_{54} = 366$) and is

similar to that found in other coal extracts^{26, 37, 39}, most of which comprise in total^{5, 6} and as the paraffinic fraction³⁷, a much lower proportion of the coal. Thus, the pet-ether eluate amounts to ~0.4% of the d.a.f. coal, while Brooks and Smith's paraffin extracts amounted³⁷ to only 0.007 - 0.078% of various coals. On the other hand, 0.4% is similar to the weight percentage of paraffins obtained by Soxhlet and autoclave exhaustive extraction of bituminous coals, but these methods yielded a much smaller quantity of aromatic material (< 3%)^{39, 40} than we obtain in our extraction (17% of the daf coal).

Several facts indicate that our extract, at least as far as the paraffins are concerned, is not significantly degraded in the gas extraction process. Thus thermally labile isoprenoid hydrocarbons⁴¹ are present and there is a low concentration of C₁₀ - C₁₅n-alkanes, features not to be expected if thermolysis were taking place⁴². Indeed the range of n-alkanes present is similar to that obtained by as gentle a process as Soxhlet extraction³⁹. The bimodal distribution and odd over even predominance of the n-alkanes again suggest a very low degree of pyrolysis⁴², as does the absence of alkenes, typically present in oils generated by low temperature pyrolysis of coals^{5, 6, 43} and thought to arise by degradation of n-alkanes via demethanation and de-ethanation^{5, 6}. On the other hand the presence of bibenzyl means that a limited amount of thermal degradation and rearrangement must be considered when relating coal structure to that of the extract.

Oxygen-containing structures

The separation scheme employed produced predominantly aromatic fractions, one set of fractions being low in oxygen content (band A, 2.4% O and band A1, 5.0% O) and the other high in oxygen (band B, 12.8% O and band B1, 12.1% O), sub-fractions containing up to 19.7% O. The phenolic oxygen of the extract comprises a similar proportion (61%) of its total oxygen to that found in the parent coal (54%).

The nature of the non-phenolic oxygen in coal has been the subject of speculation. On the one hand, quinone groups are considered major functional groups^{44, 45} while on the other benzofurans, dibenzofurans, and diphenyl ethers are well known as constituents of coal extracts^{5, 6, 46} and Japanese workers have postulated that benzofuran-like rings may be major constituents of the structure of brown coal⁴⁷. In related work, a new type of high molecular weight oxygen-containing compound with oxygen in the heterocyclic form was isolated from coal⁴⁸.

The presence in the ¹³C NMR spectrum of the methanol eluate, of a band at 28-35 p.p.m. from $\underline{\text{C}}\text{S}_2$ ($\underline{\text{C}}-\text{O}$), with intensity corresponding to 1.0 ± 0.2 carbon atoms per average molecule (c.f. 1.2 non-phenolic oxygen atoms from ultimate and functional group analyses) represents firm evidence for aromatic ether oxygen as a major structural type in the coal extract¹⁰.

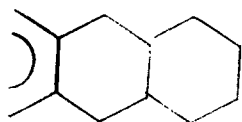
Alkyl and hydroaromatic substituents on the aromatic rings

The literature presents ample evidence for the presence of both $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkyl groups⁴⁹⁻⁵² and hydroaromatic structures⁵³⁻⁵⁹ as substituents on the aromatic rings of coal constituents and this is confirmed in the present work.

In respect of the alkyl substituents, the Bartle and Smith scheme¹⁶, which admits all $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkyl groups except t-butyl, is a fair

representation and accounts realistically for the non-aromatic hydrogen. The most common alkyl group is methyl, with small numbers of ethyls and larger chains (Table 2). There is no trend with increasing molecular weight to a lower degree of alkyl substitution in our extract and fractions; 27-39% of available sites appear to be substituted as shown by the alkyl substitution parameter, P.

The ^{13}C NMR results for our extract suggest that naphthenes should also be incorporated in the average structures even though the semi-quantitative carbon distributions are in fair agreement with those determined from ^1H NMR for the 'alkyl group' scheme. The latter incorporates tetralin- and indane-type structures respectively as 'pseudo-ethyl' and 'pseudo-methyl', but could also be modified to accommodate more complex naphthenes with fused saturated rings:



However, the band characteristic of naphthenic hydrogen in the ^1H NMR spectrum ²⁵ is heavily overlapped, and the only possible quantitative estimate of complex naphthenic structures is from the bridgehead carbon signal in the ^{13}C spectrum. Uncertainties arising from variable n.O.e. etc make reliance on these values inadvisable.

Our conclusion, based mainly on NMR evidence, is that both $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkyl groups and hydroaromatic structures contribute to the average structure of the extract; many of the naphthenic structures are complex and they may be accommodated via notional crosslinks between adjacent alkyl chains, so that numbers of carbon and hydrogen atoms in the side chains are not substantially affected. For band A1 the small number

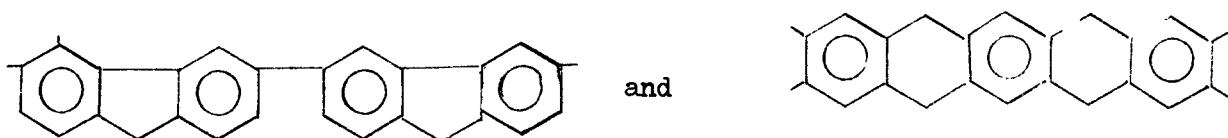
of methyl groups may be indicative of larger numbers of alicyclic structures. The presence of hydroaromatic structures in our extract again suggests the limited degree of degradation of coal undergone during the extraction since these structures are known to be thermally unstable ^{58, 60}.

The average aromatic nucleus

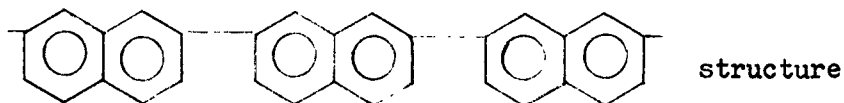
It has previously been suggested that coal tars produced under a variety of carbonisation conditions, varying from fluidised bed through continuous vertical-retort to coke-oven, all have similar average structures in that they mainly comprise alkyl-substituted open-chain polynuclear aromatic molecules of the 'polyacene' type ^{11, 16, 43, 61}. The average structure was thought to be a continuous function of molecular weight so that high molecular weight fractions are structural analogues of those of lower MW ¹¹. The increasing severity of carbonisation is chiefly reflected in the degree of alkyl substitution ⁶¹.

The conclusions concerning the aromatic skeleton were based on graphs of C_J , the number of ring-joining a.e.h. carbon atoms, against C_R , the number of a.e.h. aromatic ring carbons, for a number of fractions, with corresponding data for representative hydrocarbon types. A similar approach was used in this work except that the extra available parameter H_R , the number of ring hydrogen atoms in the unsubstituted aromatic nucleus, was incorporated, and three dimensional graphs of C_J , C_R and H_R were constructed. A two-dimensional version (Figure 3) of this approach involves graphing both C_J and H_R against C_R . To combine these plots in one diagram, the values of H_R and C_J for each hydrocarbon series at $C_R = 16$, obtained by extrapolation if necessary, are then graphed against each other to yield a set of parallel lines.

On the three-dimensional graph, the points for the whole extract, and for bands A, A1 and B1, lie close to the lines corresponding to both:



Points for band B and the benzene eluate are displaced both towards the line for the



and along the H_R axis. The methanol eluate point, however, lies on the polyphenyl line in the C_J , C_R plane, but well above, along H_R . These considerations, along with the numbers of oxygen, NH, and sulphur groups which replace some of the aromatic-ring joining methylenes of the a.e.h., and the numbers of such methylene groups detected by 1H NMR lead to the average 'type' structures illustrated in Table 5 for the various fractions. These represent, however, an extremely wide range of chemical types which contribute to the average; for example the mass spectrum of the benzene eluate showed the presence of a large variety of structural types.

For the higher molecular weight fractions, the average molecules can accommodate most of the structural features required by the chemical types present, but for the low MW fractions, this is less easy. For example, the single average structure drawn for the benzene eluate gives a good representation of C_J , C_R , and H_R for the nucleus, but the average of a number of structures accounts even better for the parameters determined for the fraction. Similar caution must be applied in considering the average structures of the bands A and B and the

methanol eluate. The phenyl oxide structure for the latter gives graphic illustration to the fact that this fraction lies above the polyphenyl line so that the rings are joined by methylene groups in the a.e.h.

In spite of differences between the aromatic fractions in the nature and number of alkyl and alicyclic groups, and in heterocyclic and phenolic structures, as well as molecular weight, the basic structure and substitution pattern is fairly homogeneous. The markedly open-chain and 'hydrogenous' nature of the aromatic skeleton of the average molecule of each fraction is indicative of the mild conditions experienced during the gas extraction. The presence of biphenyl-linkages, methylene bridges, and dihydroanthracene-type structures (the latter particularly sensitive to dehydrogenation) all point to little degradation of the aromatic part.

CONCLUSION

The chemical nature of the supercritical extract is consistent with the view that the material has been separated from the coal in a structural state substantially unaltered from that in which it existed within the coal framework. The nature of the isoprenoid and n-alkane constituents, the absence of n-alkenes, the presence of hydroaromatic structures, some complex, and the apparent open-chain structure of the aromatic skeleton suggest that most if not all, of the extracted material, amounting to 17% of the coal, is the product of coalification of plant chemicals, and not of extensive degradation during extraction. The mildness of the extraction process is further substantiated by the very small yields of gas and water formed during extraction³. The unique characteristics of the supercritical gas extraction process allow penetration of the coal structure and the release of materials hitherto not recoverable without degradation. These results are in keeping with

Vahrman's 'molecular sieve' theory of coal structure.

A reduction in molecular weight would be necessary to produce chemical feedstocks from the extract. The open chain structure of its aromatic skeleton offers the prospect that this might be easily accomplished.

REFERENCES

1. Grainger, L. Chem. and Ind., 1974, 737.
2. Wise, W.S., Chem. and Ind., 1970, 950.
3. Whitehead, J.C. and Williams, D.F., Energy World, in press.
4. Paul, P.F.M. and Wise, W.S., 'The Principles of Gas Extraction', Mills and Boon, London, 1971.
5. Vahrman, M., Fuel, London, 1970, 49, 5.
6. Vahrman, M., Chem. Brit., 1972, 8, 16.
7. Unterzaucher, J., Analyst, 1952, 77, 584.
8. B.S. 1016, Pts 6 and 8, 1959 and 1969.
9. Vaughan, G.A. and Swithenbank, J.J., Analyst, 1970, 95, 891.
10. Bartle, K.D., Martin, T.G., and Williams, D.F., Chem and Ind., in press.
11. Bartle, K.D. and Smith, J.A.S., Fuel, London, 1967, 46, 29.
12. Oth, J.F.M. and Tschamler, H., Brennst. Chemie, 1962, 43, 177.
13. Oth, J.F.M., de Ruiter, E. and Tschamler, H., Brennst. Chemie, 1961, 42, 378.
14. Tayeka, G. Itoh, M., Suzuki, A. and Yokayama, S., Bull. Chem. Soc. Japan, 1963, 36, 1222.
15. Emsley, J.W., Feeney, J. and Sutcliffe, L.H., 'High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy', Pergamon, London, 1966. Vol. 2, Appendix B.
16. Bartle, K.D. and Smith J.A.S., Fuel, London, 1965, 44, 109.
17. Bartle, K.D. and Jones, D.W., Fuel, London, 1969, 48, 21.
18. Levy, G.C. and Nelson G.L., 'C-13 NMR for Organic Chemists', Wiley - Interscience, New York, 1972.
19. Stothers, J.B., 'C-13 NMR Spectroscopy', Academic, New York, 1972.

20. Isbrandt, L.R., Jensen, R.K. and Petrakis, L., 'J. Magnetic Resonance', 1973, 12, 143.
21. Balogh, B., Wilson, D.M., Christiansen, P. and Burlingame, A.L., Nature, 1973, 242, 103.
22. Drake, J.A.G. and Jones, D.W., private communication 1974.
23. Johnson, L.F. and Jankowski, W.C., 'Carbon-13 NMR Spectra', Wiley - Interscience, New York, 1972.
24. Levy, G.C. Cargioli, J.D., and Anet, F.A.L., J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 1527.
25. Clutter, D.R., Petrakis, L., Stenger, R.L. and Jensen, R.K., Anal. Chem., 1972, 44, 1395.
26. Birkofer, L. and Pauly, W., Brennst. Chemie., 1969, 50, 376.
27. André, J., Brennst. Chemie., 1967, 48, 340, 369.
28. Pichler, H., Ripperger, W. and Schwarz, G., Erdöl-u-Kohle, 1970, 23, 91.
29. Gelpi, E. and Oró, J., J. Chromatog. Sci., 1970, 8, 210.
30. Harris, G., 'Dictionary of Organic Compounds', 4th edition, Vol. 1, Eyre and Spottiswoode, London, 1965.
31. Cornu, A. and Massot, R., 'Compilation of Mass Spectral Data', Heyden, London, 1966.
32. Bovey, F.A., 'NMR Data Tables for Organic Compounds', Vol. 1, Interscience, New York, 1967.
33. Boyer, A. and Payen, P., Chimie et Industrie., 1964, 92, 367.
34. Spence, J.A. and Vahrman, M., J. Appl. Chem., 1967, 17, 143.
35. Kochloefl, K., Chem. and Ind., 1963, 692.
36. McLeod, W.D., J. Gas Chromatog., 1963, 6, 591.
37. Brooks, J.D. and Smith, J.W., Geochim. Cosmochim. Acta., 1967, 31, 2389.
38. McCarthy, E.D. and Calvin, M., Nature, 1967, 216, 642.

39. Rahman, M. and Vahrman, M., *Fuel*, London, 1971, 50, 318.
40. Spence, J.A. and Vahrman, M., *Fuel*, London, 1970, 49, 406.
41. Douglas, A.G. and Mair, B.J., *Science*, 1965, 499.
42. Henderson, W., Eglinton, G., Simmonds, P., and Lovelock, J.E.
Nature, 1968, 219, 1012.
43. Bartle, K.D., Jones, D.W., Martin, T.G. and Wise, W.S.,
J. Appl. Chem., 1970, 20, 197.
44. Oelert, H.H., *Brennst. Chemie*, 1967, 48, 331.
45. Oelert, H.H., *Fuel*, London, 1968, 47, 433.
46. Shultz, J.L., Kessler, T., Friedel, R.A., and Sharkey, A.G. Jr.,
Fuel, London, 1972, 51, 241.
47. Imuta, K. and Ouchi, K., *Fuel*, London, 1973, 52, 174.
48. Ouchi, K. and Imuta, K., *Fuel*, London, 1973, 52, 171.
49. Sharkey, A.G. Jr., Shultz, J.L., and Friedel, R.A., *Fuel*, London,
1961, 40, 423.
50. Holly, E.D. and Montgomery, R.S., *Fuel*, London, 1956, 35, 49, 56, 60;
1957, 36, 63, 181, 497.
51. Chakrabartty, S.K. and Kretschmer, H.O., *Fuel*, London, 1972, 51,
160.
52. Heredy, L.A., Kostyo, A.E. and Neuworth, M.B., *Fuel*, London, 1963,
42, 182; 1964, 43, 414.
53. Peover, M.E.J., *J. Chem. Soc.*, 1960, 5020.
54. Jarolim, V., Hejno, K. and Sorm, F., *Coll. Czech. Chem. Commun.*,
1963, 28, 2318.
55. Ouchi, K. and Imuta, K., *Fuel*, London, 1963, 42, 25, 445;
J. Fuel Soc. Japan, 1967, 46, 889; 1971, 50, 880.
56. Sakabe, T. and Sassa, R., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1952, 25, 353.

57. Jarolim, V., Hejno, K., Streibl, M., Hovak, M. and Sorm, F.,
Coll. Czech. Chem. Commun., 1961, 26, 459.
58. Chauvin, R. and Deelder, R., Bull. Soc. Chim. France, 1969,
3916.
59. de Rooter, E. and Tschamler, H., Brennst. Chemie., 1964, 45, 15.
60. Shultz, J.L., Sharkey, A.G., and Brown, R.A., Anal. Chem., 1972,
44, 1486.
61. Bartle, K.D., Rev. Pure Appl. Chem., 1972, 22, 79.

Table 1. Ultimate and functional group analyses, molecular weights and ¹H NMR and IR spectroscopy of a supercritical gas extract of coal and its fractions

Substance	Whole extract	Petroleum-ether solubles						Petroleum-ether insolubles/benzene solubles		Benzene Insoluble
		Silica-gel fractions			Sephadex fractions			Band A1	Band B1	
		Pet-ether eluate	Benzene eluate	Methanol eluate	Band A	Band B				
Analyses										
Yield, % extract	100	2.6 (2.1) (A)	11.4 (11.9)	6.6 (5.6)	10.8	6.8	38.7	26.2	14.2	
C, % daf	83.1	84.3 (85.5)	88.4 (87.9)	78.9 (79.1)	87.1	77.9	84.8	78.9	81.2	
H, % daf	7.1	14.0 (13.6)	8.4 (8.3)	8.2 (7.8)	8.8	7.8	7.5	6.5	5.6	
O, % daf	7.4	0.1 (0.7)	2.1 (2.8)	10.7 (10.0)	2.4	12.8	5.0	12.1	9.3	
N, % daf	1.35	ND	ND (0.1)	ND (0.4)	0.5	0.7	1.35 (B)	1.2	2.2	
S, % daf	0.9	ND	ND (0.8)	ND (1.3)	0.95	0.6	0.8	0.5	0.9	
Cl, % daf	0.25	ND	ND (0.1)	ND (0.25)	0.0	0.05	ND	ND	0.84	
C/H atomic	0.98	0.50 (0.52)	0.88 (0.88)	0.80 (0.84)	0.83	0.83	0.94	1.01	1.21	
OH, % daf	4.8	ND (0.1)	0.8 (1.2)	5.6 (6.0)	0.7	6.1	2.5	5.6	6.0	
O _{OH} /O total, %	61	-	36 (40)	49 (56)	27	45	48	43	61	
Non-phenolic O, % daf	2.8	- (0.6)	1.4 (1.7)	5.4 (4.4)	1.8	7.0	2.6	6.8	3.6	
Average molecular weight	410	370 (ND)	310 (ND)	340 (ND)	290	270	620	610	~1300	
MW range (GPC sub-fractions)					550-200	650-200	1900-250	1750-300		

Substance	Whole extract	Petroleum-ether solubles						Benzene Insoluble
		Silica-gel fractions			Sephadex fractions			
		Pet-ether eluate	Benzene eluate	Methanol eluate	Band A	Band B	Band A1	
Analyses								
Aromatic and phenolic (H_A) } > 6.0 ppm	23.0 (C)	0.0	28.7	23.1	28.0	22.3	22.2	20.3
Olefinic (H_{OL}) } 5.8-4.3 ppm	2.6	0.0	0.0	0.0	1.1	6.3	1.9	2.8
Methylene bridge (H_F) } 4.3-3.2 ppm	7.7	0.0	2.9	2.5	1.7	8.0	4.0	9.2
Hydrogen on carbons to aromatic ring (H_X) } 3.2-1.8	34.4	5 (D)	32.2	31.3	29.5	29.1	21.3	29.0
Hydrogen on carbons γ to aromatic ring, β or further methylene, CH_2 of paraffin (H_{β}) } 1.8 - 1.1	23.3	70	25.1	31.3	25.0	24.6	34.6	28.6
Hydrogen on paraffinic methyl and methyl χ or further from aromatic ring (H_{δ}) } < 1.1	9.0	25	11.1	11.9	14.7	9.7	16.0	10.1
Main features of I.R. spectra	-	Aliphatics some branched	Poly- substituted aromatics low OH	Poly- substituted aromatics high OH	Poly- sub- stituted aromatics some aliphatics low OH			

(A) Figures in parenthesis from duplicate extraction and fractionation.

(B) From N balance.

(C) Excludes phenolic hydrogen.

(D) Cycloparaffinic hydrogen.

Table 2. Properties of the average molecule of each fraction of
a supercritical-gas extract of coal

Property	Substance	Whole (B) extract	Petroleum-ether solubles			Petroleum-ether insols/benzene sols			
			Silica gel fractions			Sephadex fractions			
			Pet-ether eluate	Benzene eluate	Methanol eluate	Band A ^(B)	Band B	Band A1	Band B1
Number of atoms	C	28.4	26.0	22.8	22.5	21.5	17.6	44.0	40.5
	H	28.8	51.8	26.0	28.0	20.6	21.1	46.7	40.0
	Phenolic O	1.2	0	0.2	1.1	0.2	1.0	0.9	2.0
	Non-phenolic O	0.8	0	0.3	1.2	0.4	1.2	1.1	2.7
	Basic N	0.05	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.05	0.05
	Non-basic N	0.35	0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.55	0.45
	S	0.1	0	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
	H _A	7.4	0	7.5	6.5	7.9	4.7	10.4	8.1
	H _{OL}	0.7	0	0.0	0.0	0.3	1.3	0.9	1.1
	H _F	2.1	0	0.8	0.7	0.5	1.7	1.9	3.7
	H _α	9.4	2.6 ^(A)	8.4	8.8	7.9	6.1	9.9	11.6
	H _β	6.3	36.3	6.6	8.8	1.8	5.2	16.2	11.4
H _γ	2.5	12.9	2.9	3.4	2.3	2.0	7.5	4.0	
Average equivalent hydrocarbon	No. of methyls	2.0		1.6	1.4	2.1	1.1	0.3	1.9
	ethyls	0.8		0.8	1.1	0.0	0.6	1.8	1.4
	n-propyls	0.4		0.5	0.6	0.4	0.4	1.4	0.8
	i-propyls	0.5		0.4	0.5	0.0	0.3	0.9	0.7
	butyls	0.3		0.3	0.4	0.3	0.2	0.8	0.5
	Total alkyls	3.9		3.6	4.0	2.8	2.7	5.3	5.2
	Olefinic carbon	0.7		0.0	0.0	0.3	1.3	0.9	1.1
	Total C alkyl	7.8		7.1	8.5	4.8	6.7	15.0	12.1
	Ring joining CH ₂	2.3		0.8	1.8	0.9	2.2	2.7	5.1
	Ring carbon atoms	21.9		16.1	15.5	17.4	12.3	30.8	31.8
	Ring joining carbon atoms	8.3		4.3	3.3	5.8	2.7	12.4	13.3
	Ring hydrogen atoms ^(C)	16.0		12.6	13.9	12.5	11.9	21.1	23.6
Degree of alkyl substitution ^(D)	0.34 (0.45)		0.32 (0.34)	0.38 (0.49)	0.27 (0.28)	0.36 (0.49)	0.33 (0.39)	0.39 (0.54)	

(A) Cycloparaffinic hydrogen.

(B) Data refers to aromatic components only, a correction having been made for the paraffinic content.

(C) For unsubstituted nucleus.

(D) Values in parentheses include OH

Table 3. ^{13}C NMR spectroscopy of silica-gel fractions of petroleum-ether solubles of a supercritical gas extract of coal

Carbon type	^{13}C shift range (ppm from CS_2)	% of carbon		Number of carbon atoms		Benzene eluate		Methanol eluate	
		Benzene eluate	Methanol eluate	From ^{13}C spectrum	From ^1H spectrum	From ^{13}C spectrum	From ^1H spectrum	From ^{13}C spectrum	From ^1H spectrum
Quinone $\text{C} = \text{O}$	0-15	0	0	0					
Aromatic C-alkyl, Cat aromatic/saturated ring junctions, Aromatic $\text{C}-\text{Ph}$	45-55	9	11 \pm 4	2.0	7.5	5.1	7.8	2.4 \pm 0.7	5.35
Aromatic bridgehead C	55-64	24	26 \pm 3	5.5		2.7		5.8 \pm 0.6	1.9
Aromatic ether $\text{C} - \text{O}$	28-35	0	4 \pm 1	0				1.0 \pm 0.2	
Phenolic $\text{C} - \text{OH}$	35-45	0	5 \pm 1	0				1.0 \pm 0.2	
Aromatic $\text{C} - \text{H}$	64-75	34	16 \pm 3	7.7		7.45		3.5 \pm 0.7	6.45
$\text{C} - \text{H}$ ortho to $\text{C} - \text{O}$ ^(B)	75-85	0	6 \pm 2	0				1.4 \pm 0.3	
Methylene bridge C and bridgehead C of naphthenes	140-156	6	10 \pm 2	1.4		0.4		2.2 \pm 0.4	0.35
C^α to aromatic ring (other than CH_3)	156-163	11	12 \pm 2	2.5		2.0		2.7 \pm 0.3	2.6
Certain C_i to ring	163-170	7	5 \pm 1	1.6		1.85	7.5	1.1 \pm 0.2	2.3
CH_3 to ring	170-174	6	4 \pm 1	1.4		1.6		0.9 \pm 0.2	1.35
CH_3 of ethyl aromatics	174-176	2	1 \pm 1	0.5		0.75		0.3 \pm 0.2	1.05
CH_3 or further from ring	176-180	2	2 \pm 1	0.5		0.95		0.5 \pm 0.2	1.1

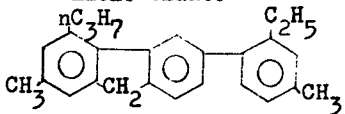
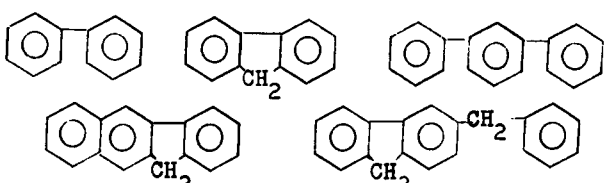
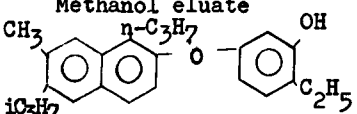
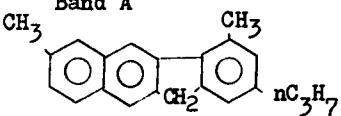
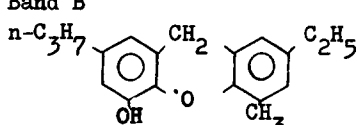
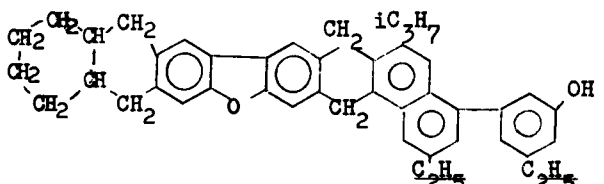
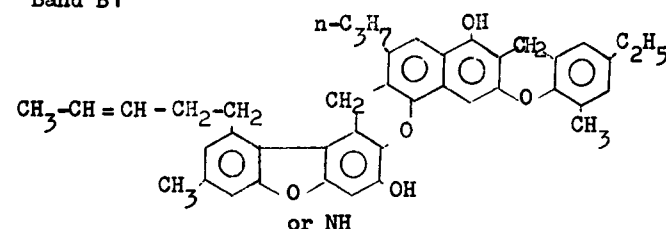
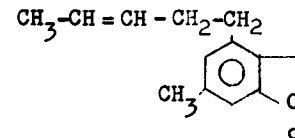
A. Standard deviation based on four spectra recorded on two spectrometers ¹⁰.

B. Also includes olefinic C.

Table 4. GLC analysis of pet-ether eluate of a supercritical gas
extract of coal

<u>Component</u>	<u>%</u>
Octane	0.2
Nonane	0.6
Decane	0.2
n-C ₁₁	0.5
Branched paraffins between n-C ₁₁ and n-C ₁₂	5.5
n-C ₁₂	0.6
2, 6, 16-trimethylundecane	0.1
n-C ₁₃	0.1
Farnesane	0.4
n-C ₁₄	0.8
2, 6, 10 trimethyldodecane	1.5
n-C ₁₅	1.4
n-C ₁₆	2.4
Norpristane	2.5
n-C ₁₇	4.1
Pristane	8.4
n-C ₁₈	4.5
Phytane	1.5
n-C ₁₉	4.9
n-C ₂₀	4.2
n-C ₂₁	4.8
n-C ₂₂	4.1
n-C ₂₃	3.7
n-C ₂₄	3.5
n-C ₂₅	4.5
n-C ₂₆	3.4
n-C ₂₇	3.5
n-C ₂₈	2.0
n-C ₂₉	1.1
n-C ₃₀ -n-C ₃₁	5.1
Total identified	<u>80.1%</u>

Table 5. Comparison of properties of the average molecule with a model average structure for each fraction of a supercritical gas extract of coal

Fraction and model structure	Number of atoms per average molecule								
	Total alkyl	Alkyl C	Ring-joining CH ₂	Non-phenolic O	Phenolic OH	NH	Av. equivalent hydrocarbon		
							C _R	C _J	H _R
Benzene eluate 	3.6	7.1	0.4	0.3	0.2	0.0	16.1	4.3	12.6
Average of 	4	7	1 ^a	0	0	0	19	6	14
			0.8				16.0	4.4	12.4
Methanol eluate 	4.0	8.5	0.4	1.2	1.1	0.1	15.5	3.3	13.9
	4	9	0	1 ^a	1	0	17	4	14
Band A 	2.8	4.8	0.3	0.4	0.2	0.1	17.4	5.8	12.5
	3	5	1 ^a	0	0	0	17	6	12
Band B 	2.7	6.7	0.9	1.2	1.0	0.1	12.3	2.7	11.9
	3	6	1	1	1	0	14	4	12
Band A1 	5.3	15.0	1.0	1.1	0.9	0.55	30.8	12.4	21.1
	5	15	2 ^a	1 ^a	1	0	31	12	22
Band B1 	5.2	12.1	1.9	2.7	2.0	0.45	31.8	13.3	23.6
 or NH	5	12	2	2.5	2	0.5	33	14	24

a. In model structures certain of these CH₂ groups would be replaced by O, S, etc. or vice versa.

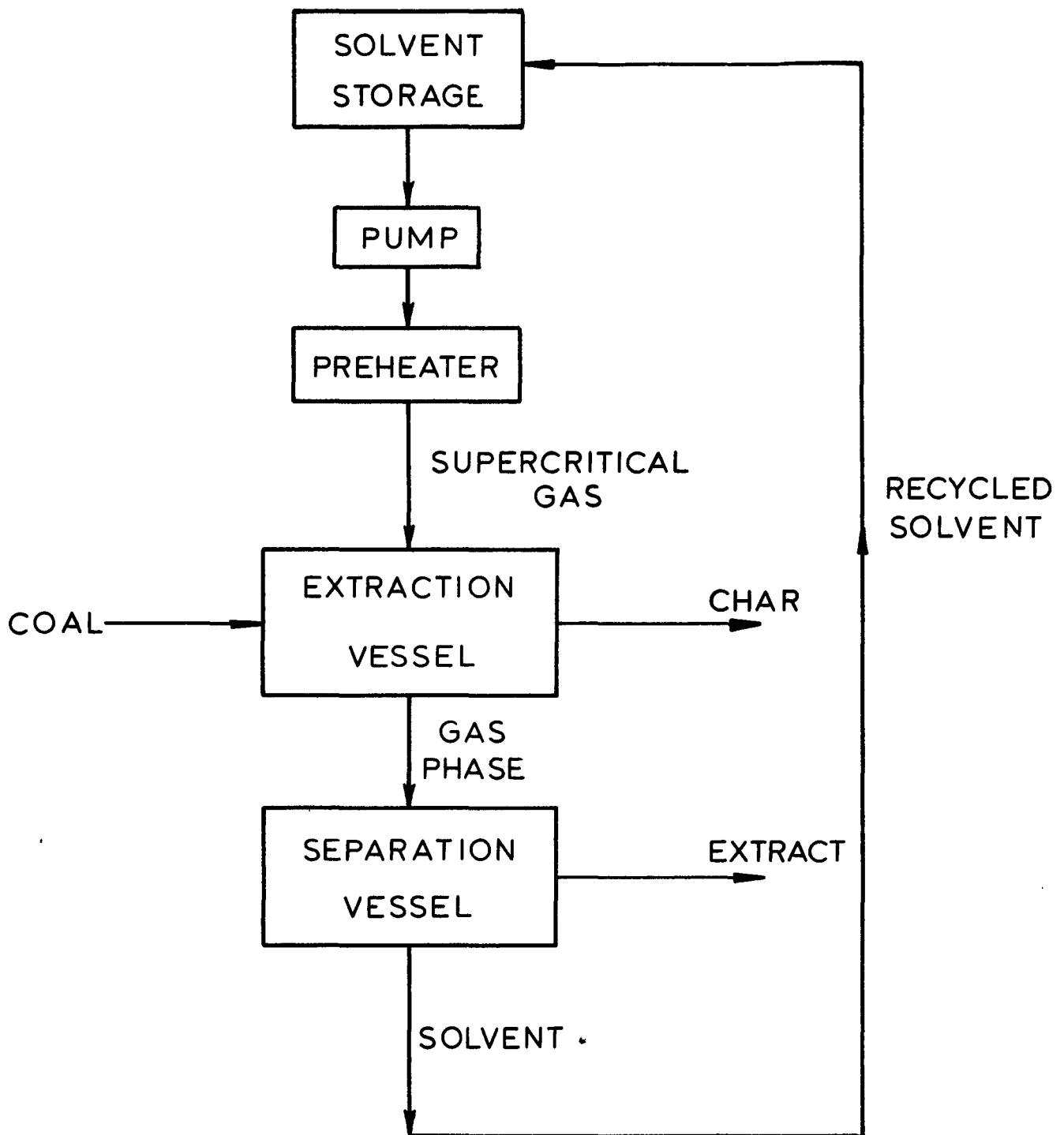


FIGURE 1. GAS EXTRACTION OF COAL

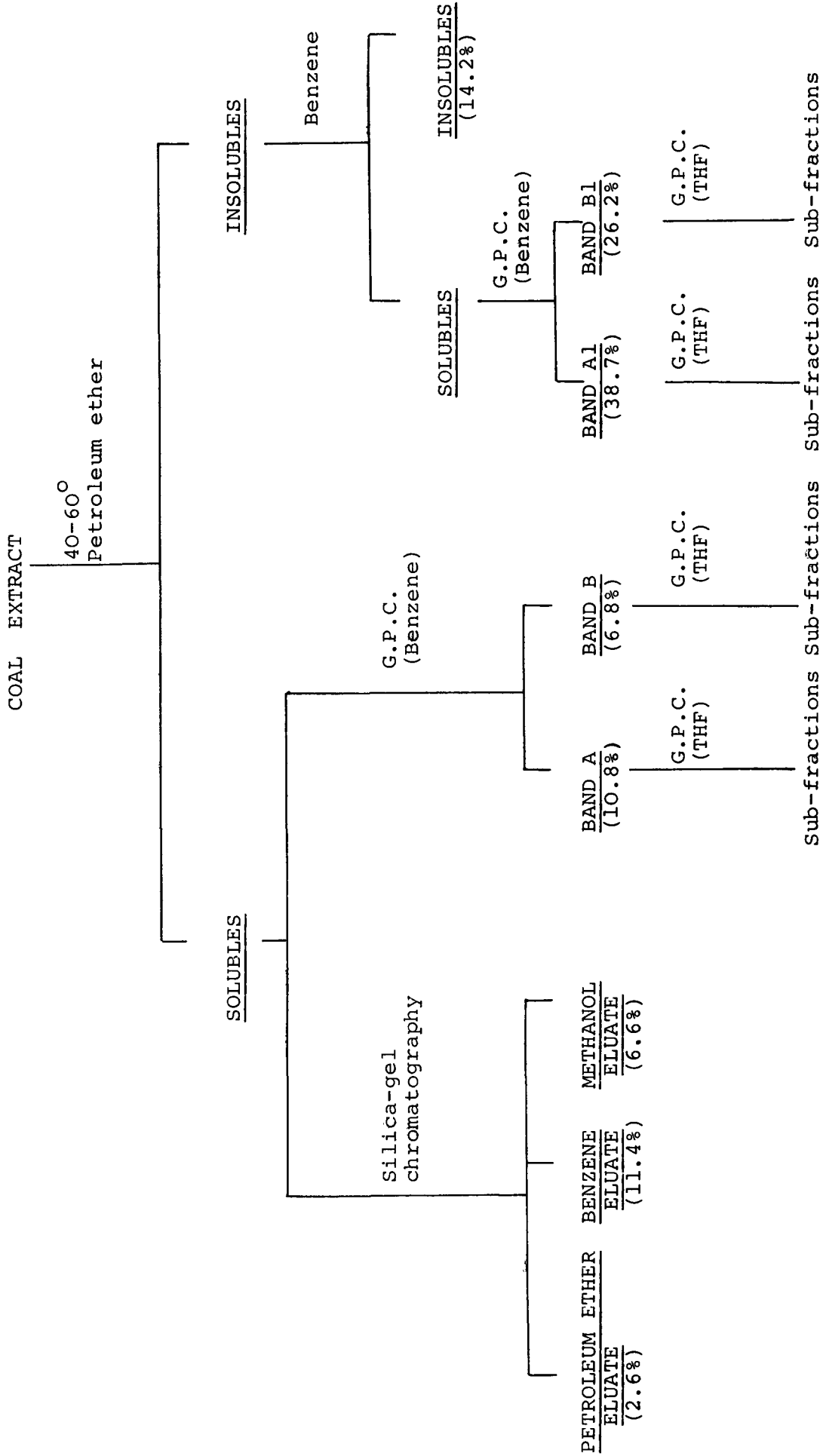


Figure 2. Fractionation of coal supercritical gas extract by solvent extraction, silica-gel and gel-permeation chromatography.

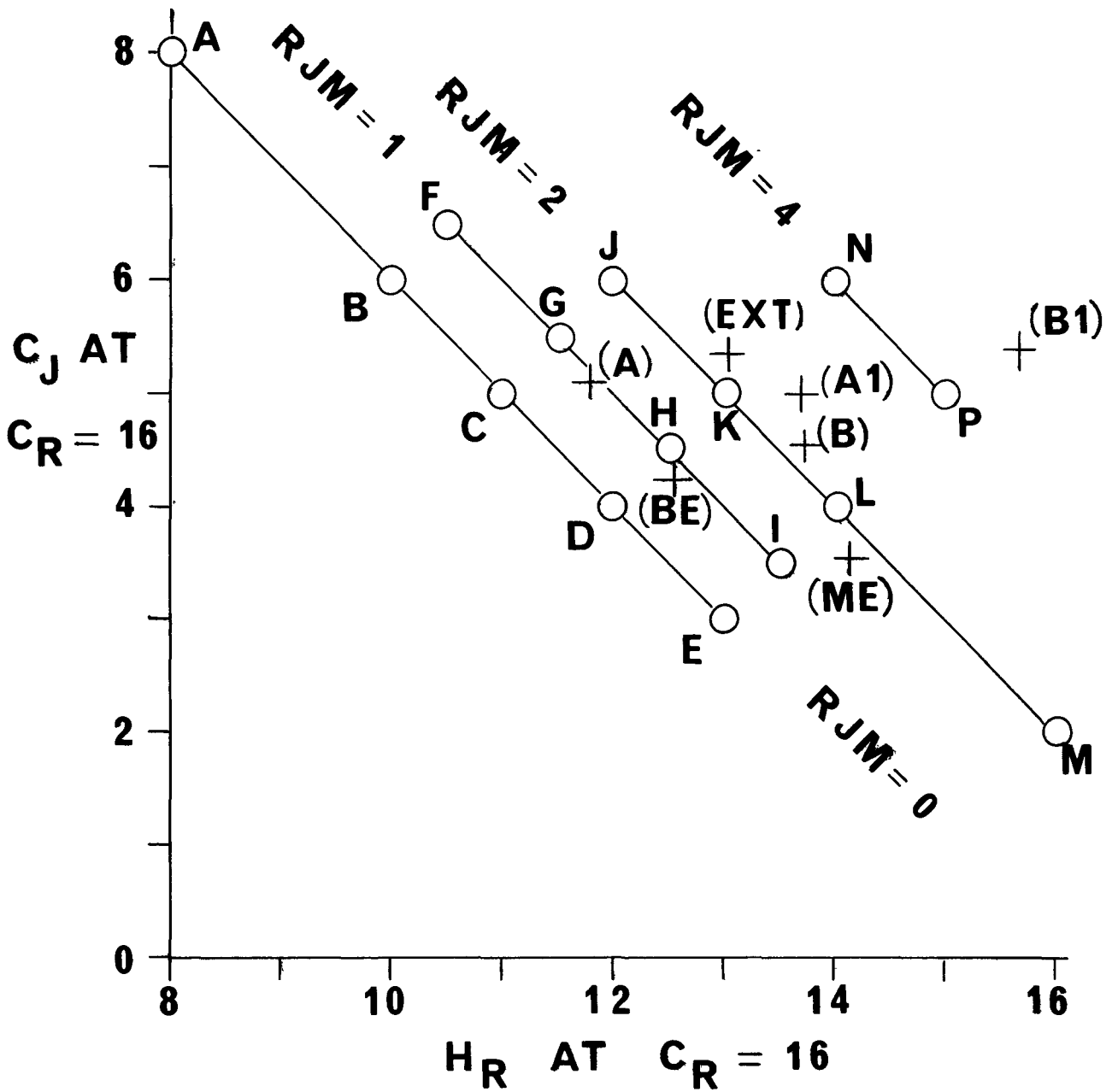
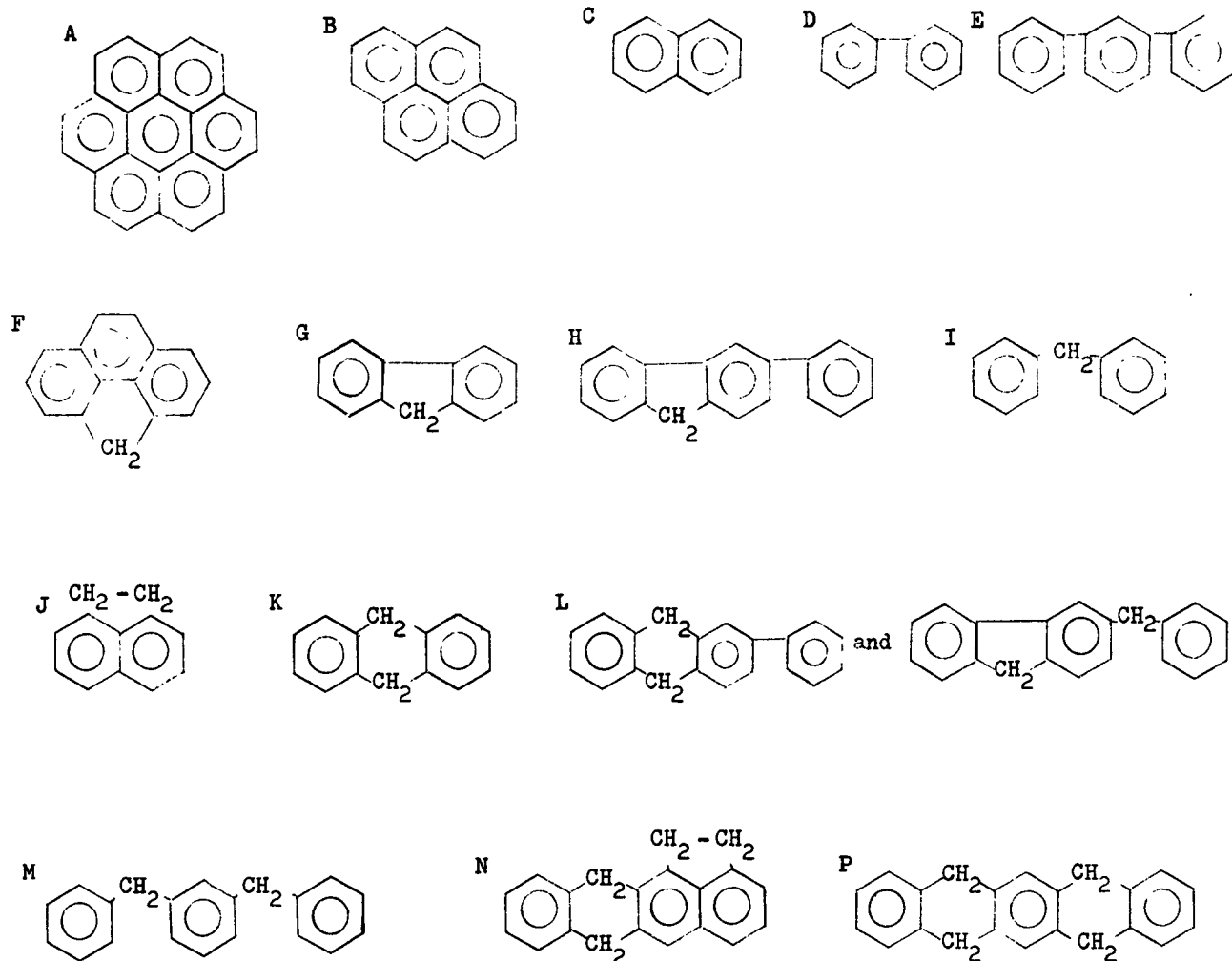


Figure 3. Graph of C_J at $C_R = 16$ against H_R at $C_R = 16$ for model structural types and the average molecule of each fraction of coal supercritical gas extract.

Key to fig. 3

Key: Each point represents a series in which successive members are added by fusing on an extra benzene ring.



EXT = Extract

BE = Benzene eluate

ME = Methanol eluate

A, B, A1, B1 = Bands A, B, A1 B1, respectively.

RJM = ring-joining methylene groups.

Dr. Handrick, Dr. Mensch, Dr. Hodek

Anthracen aus Phenanthren

Im Steinkohlen-Hochtemperaturteer ist nach dem Naphthalin mit 10 % das Phenanthren mit 5 % der mengenmäßig bedeutsamste Kohlenwasserstoff. Entsprechend einem Teeranfall von z.Z. jährlich etwa 1,2 Mio t in der Bundesrepublik Deutschland könnten daraus bei Bedarf mehrere 10.000 t Phenanthren isoliert werden. Tatsächlich wird jedoch wegen des mangelnden Bedarfs nur ein bescheidener Anteil in Substanz gewonnen, während der weitaus größte Teil zusammen mit anderen Aromaten und Stickstoffbasen wie Carbazol zur Fabrikation von Ruß dient. Anthracen hingegen ist bekanntlich ein chemisch sehr wichtiger Kohlenwasserstoff, jedoch im Teer nur zu 1,4 % enthalten. Hier besteht eine Bedarfslücke. Viele Veröffentlichungen und Patentanmeldungen befassen sich mit der technischen Synthese von Anthracen. Eine interessante technische Möglichkeit zur Verwendung des wohlfeilen Phenanthrens im Teer wäre dessen Umwandlung in Anthracen. Sie verläuft in an sich bekannter Weise entsprechend dem Reaktionsschema in Bild 1 in drei Stufen: Phenanthren wird katalytisch zu symmetrischem Oktahydrophenanthren (s-OHP) hydriert, dieses zum symmetrischen Oktahydroanthracen (s-OHA) isomerisiert, bspw. mit AlCl_3 , und das s-OHA zu Anthracen dehydriert. Als Nebenprodukt in der Stufe 1 entsteht as-OHP, in dem die beiden hydrierten Ringe benachbart sind. In der Praxis kommt wegen der Verunreinigung des Phenanthrens durch Schwefelverbindungen noch die Entschwefelungsstufe hinzu, so daß dann ein vierstufiges Verfahren vorliegt. Schwefel liegt im Phenanthren heterocyclisch gebunden als Dibenzothiophen und Benzothionaphthen vor.

Voraussetzung für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist, daß ein sehr billiges Ausgangsprodukt zur Verfügung steht. Dies ist im beschränkten Umfang auch der Fall. Die deutsche teerverarbeitende Industrie kann ein Roh-Phenanthren bereitstellen, das neben schwefel- und stickstoffhaltigen Verunreinigungen noch geringe Mengen Anthracen enthält und für das ein Einstandspreis von ca. DM 300,-/t

angesetzt werden kann. Anthracen dagegen hat z.Z. einen etwa 10-fach höheren Preis. Unsere Versuche haben wir im wesentlichen mit diesem Roh-Phenanthren ausgeführt. Daneben haben wir aber auch das Verhalten reinerer Phenanthren-Sorten untersucht, um Hinweise auf die Verunreinigungen zu erhalten, die die Hydrierung erschweren und die Lebensdauer der Katalysatoren beeinflussen. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen, und ich möchte im folgenden über den Stand der Arbeiten referieren. Es handelt sich um Autoklavenversuche; mit kontinuierlichen Versuchen haben wir erst vor kurzem angefangen. Für den Weg vom Roh-Phenanthren zum Anthracen stehen 3 Modifikationen des vierstufigen Verfahrens zur Wahl, die sich durch die Art und Weise der Entschwefelung unterscheiden.

Modifikation 1. 1.Stufe: Hydrierung von Roh-Phenanthren an schwefelfesten Katalysatoren zu einem Gemisch teilhydrierter Phenanthrene, davon 40 - 45 % des gewünschten s-OHP. Hier findet bereits eine weitgehende Entschwefelung bis zu einigen 100 ppm S statt, während der Stickstoff weniger gut entfernt wird und noch zu etwa 0,2 % im Hydrierungsprodukt enthalten ist. Durch Fraktionierung kann das s-OHP auf etwa 60 % angereichert werden, der Rest ist überwiegend Dihydrophenanthren (DHP), Tetrahydrophenanthren (THP) und s-OHA, das aus dem Anthracen im Roh-Phenanthren stammt. Der Restschwefel verbleibt fast ganz im Destillationsrückstand.

2.Stufe: Das 60%ige s-OHP wird mit Raney-Nickel nachhydriert, wobei ein etwa 80%iges s-OHP erhalten wird, der Rest ist as-OHP sowie s-OHA. Durch anschließende Fraktionierung wird ein >95%iges s-OHP erhalten. Dieses wird in Stufe 3 mit AlCl_3 entsprechend dem chemischen Gleichgewicht in etwa 60%iges festes s-OHA umgewandelt und dieses anschließend vom flüssigen nicht umgesetzten s-OHP abgetrennt, das in die Isomerisierung zurückgeführt wird. In Stufe 4 wird mit einer Ausbeute von 80 -90 % das s-OHA zu Anthracen dehydriert, bspw. an $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren. Das Roh-Anthracen wird durch Umkristallisieren aus Pyridin von geringen Mengen an Phenanthren befreit und so gereinigt. Über diese Modifikation 1 wird nachher noch näheres berichtet, und zwar besonders über die Hydrierung als wichtigstem Verfahrensschritt.

Modifikation 2. Hier ist die erste Stufe eine Entschwefelung des Roh-Phenanthrens durch Hydrodesulfurierung, bspw. an einem Co-Mo-Al₂O₃-Katalysator. In der zweiten Stufe wird das entschwefelte Phenanthren an Raney-Nickel zu s-OHP hydriert. Dies erfolgt grundsätzlich in guter Selektivität, so daß ca. 80 % des Hydrierungsproduktes aus dem gewünschten s-OHP bestehen, der Rest ist as-OHP, das durch fraktionierte Destillation als niedriger siedender Stoff leicht abgetrennt werden kann. In der dritten Stufe wird nunmehr >95%iges s-OHP wie bei Modifikation 1 mit 60 % Ausbeute zu s-OHA isomerisiert, dieses abgetrennt und in der 4. Stufe zu Anthracen dehydriert. Wir sind z.Z. dabei, die Stufe 1 der Modifikation 2, nämlich die Hydrodesulfurierung, näher zu untersuchen.

In der Modifikation 3 des Verfahrens erfolgt in der ersten Stufe die Entschwefelung des Roh-Phenanthrens mit dispergiertem Natrium der Teilchengröße $< 10 \mu$. Zweckmäßig wird hier das Roh-Phenanthren vorher durch einfache Destillation von den beigemischten Asphaltenen befreit. Ein praktisch schwefelfreies Phenanthren, d.h. mit < 20 ppm S, wird z.B. erhalten, wenn das vordestillierte Roh-Phenanthren mit 4 Gew.-% Natrium bei 200° 1 h lang gerührt und dann abdestilliert wird. Die Ausbeute beträgt 75 - 80 %. Die anschließenden Stufen 2,3 und 4 sind die gleichen wie bei Modifikation 2, also Hydrierung an Raney-Nickel mit 80%iger Ausbeute an s-OHP und Anreicherung auf >95%iges Produkt, Isomerisierung zu s-OHA und Dehydrierung zu Anthracen.- Obwohl nun die Entschwefelung mit Natrium sehr glatt und ohne großen apparativen Aufwand vor sich geht, ist sie im Falle des Roh-Phenanthrens deshalb ungünstig, weil das Natrium zugleich das schon vorhandene Anthracen (bis 10 Gew.-%) zurückhält, da Anthracen im Gegensatz zu Phenanthren in 9,10-Stellung eine nicht flüchtige Alkalimetallverbindung bildet. Eine Wiedergewinnung aus den Destillationsrückständen wäre wegen deren pechartiger Beschaffenheit sowie wegen der Anreicherung von Carbazol nur mit übermäßigem Aufwand möglich. Es wurde daher zunächst der Modifikation 1, mit Hydrierung an schwefelfesten Katalysatoren der Vorzug gegeben, wobei die geringere Selektivität in Kauf genommen wurde.

Eine Auswahl aus den Hydrierungsversuchen ist in Bild 2 wiedergegeben. Die Versuche beziehen sich auf einmaligen Einsatz des Katalysators. Als Standardbedingungen wurden eingehalten: 10 % Katalysator, 400°C , 250 bar H_2 -Druck und eine Versuchsdauer von 6 Stunden. Neben dem gewünschten s-OHP bilden sich stets auch schwächer und stärker hydrierte Phenanthrene; dazu wird ein Teil zu Naphthalinkohlenwasserstoffen destruktiv hydriert. Stets bildet sich auch as-OHP. Im allgemeinen entstanden bei hohen Ausbeuten an s-OHP gleichzeitig verhältnismäßig viel Perhydrophenanthrene und destruktiv hydriertes Produkt. Das Verhältnis s-/as-OHP war ungünstiger als bei früher durchgeführten Hydrierungen an Raney-Nickel. Eine Ausnahme machte MoS_2 (hier nicht aufgeführt); es war aber insgesamt wenig aktiv. as-OHP entstand stets als cis-trans-Gemisch, während bei Hydrierungen mit Raney-Nickel nur die cis-Form erhalten wurde. Als Regel dafür, daß die Bildung von as-OHP möglichst gering gehalten wird, ergab sich, daß die Hydrierung zügig von statten gehen muß, d.h. mit möglichst aktivem Katalysator, genügend hoher Katalysator-Konzentration und bei genügend hoher Temperatur. as-OHP ist allerdings für die Gewinnung von Anthracen nicht gänzlich verloren; es kann partiell mit Raney-Nickel als Katalysator in Wasserstoffatmosphäre unter Druck in s-OHP umgelagert werden. Wir sind dabei, diese an sich bekannte Möglichkeit ebenfalls zu untersuchen. Aus dem Diagramm geht hervor, daß unter den niederen Hydrierungsstufen überwiegend mehr Dihydro- als Tetrahydroprodukt vorhanden war. Dies deutet auf eine stufenweise Hydrierung hin; denn es ist bekannt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Stufe Phenanthren \longrightarrow DHP größer ist als die der Stufe DHP \longrightarrow THP.

Bild 3 zeigt die Ergebnisse der Hydrierung an einem sehr aktiven Katalysator unter verschiedenen Bedingungen. Wird die Verweilzeit auf die Hälfte verkürzt, so geht die unerwünschte Bildung von Perhydrophenanthrenen und destruktiv hydriertem Produkt, die beide für die Anthracen-Gewinnung verloren sind, stark zurück, gleichzeitig steigt die Ausbeute an s-OHP. Wird dagegen die Temperatur erniedrigt, so geht der Anteil an wertlosen Reaktionsprodukten

zwar auch stark zurück, gleichzeitig steigt aber der Anteil an as-OHP auf Kosten des s-OHP, ein Effekt, der nach den Erfahrungen vieler anderer Versuche zu erwarten war.

Im Bild 4 sehen Sie die Ergebnisse der Hydrierung von Phenanthren verschiedenen Reinheitsgrades. Das sogenannte technische, ca. 90%ige Phenanthren lieferte die besten Ergebnisse - darunter ist zu verstehen 1) eine möglichst hohe Ausbeute an s-OHP, 2) ein möglichst geringer Anteil an per- und destruktiv hydriertem Produkt und 3) ein möglichst großes Verhältnis s-/as-OHP. Das für die Umwandlung in Anthracen in Frage kommende Roh-Phenanthren schneidet erwartungsgemäß am schlechtesten ab.

Über den Einfluß des H_2 -Druckes ist zu bemerken, daß seine Erhöhung über die als Standardbedingung beibehaltenen 250 bar keine Vorteile brachte, eine Druckerniedrigung auf 125 bar dagegen den Umsatz an Phenanthren sowie die Ausbeute an s-OHP stärker zurückgehen ließ, bspw. von 41 auf 25 %.

Anstelle von reinem H_2 wurde versucht, Stadtgas mit 55 % H_2 in den Autoklavenversuchen als H_2 -Quelle zu verwenden, jedoch ohne Erfolg. Der nur sehr geringe Umsatz an Phenanthren (etwa 5 %) war ein Konzentrationseffekt; denn mit einem je 50%igen H_2 - N_2 -Gemisch wurde das gleiche Ergebnis erhalten. Bei kontinuierlichen Versuchen, wo die Gasgeschwindigkeit bei Bedarf gesteigert werden kann, ist "verdünnter" H_2 jedoch brauchbar, wie schon frühere Versuche ergeben hatten. Ein reiner Verdünnungseffekt ergab sich auch, wenn ein inertes Lösungsmittel wie Tetralin beigegeben wurde, die übrigen Bedingungen jedoch konstant gehalten werden. Bei einem Verhältnis Phenanthren:Tetralin = 1:1 sank der Phenanthren-Umsatz von 95 auf 76 % und die Bildung von s-OHP von 40 auf 18 %. Im Verhältnis s-/as-OHP änderte sich dabei wenig. Bei Erhöhung der Katalysatorkonzentration auf wieder 10 % wurde nahezu das ursprüngliche Ergebnis erhalten.

Nennenswerte Mengen leichter, flüchtiger Kohlenwasserstoffe sind bei den bisherigen Hydrierungen nicht festgestellt worden. Das

Reaktionsgas bestand bei den geprüften Versuchen unter verschiedenen Bedingungen stets zu 99 % oder mehr aus H_2 , der Rest waren CH_4 und C_2H_6 .

Bei allen Hydrierungen wurden Schwefel und Stickstoff partiell entfernt, und zwar der Schwefel durchweg leichter als der Stickstoff (Bild 5). Aus den Phenanthren-Qualitäten 98/100 % und technisch wurde bei allen erfolgreich verlaufenen Hydrierungen der Schwefel sogar vollständig entfernt. Bei Roh-Phenanthren lag der Schwefelgehalt im Hydrierungsgut zwischen 50 und mehreren 100 ppm. Dieser Schwefelgehalt ist für eine Nachhydrierung an Raney-Katalysatoren noch zu hoch, und damit komme ich zu den drei weiteren Stufen des Verfahrens nach Modifikation 1, nämlich: Nachhydrierung der Anteile an DHP und THP im Hydrierungsgut mit Raney-Nickel, Isomerisierung und Dehydrierung. Die Versuche dazu wurden von den Herren Dr. Handrick und Dr. Hodek ausgeführt.

s-OHP und s-OHA lassen sich an bestimmten Katalysatoren - besonders geeignet ist Aluminiumchlorid - ineinander überführen. Das Isomerisierungsgleichgewicht liegt bei etwa 60 % s-OHA und 40 % s-OHP und ist weitgehend temperaturunabhängig. Arbeitet man bei tiefen Temperaturen oder setzt man Lösungsmittel zu, in denen das OHA wenig löslich ist, so kristallisiert ein Teil des gebildeten OHA aus. Dadurch wird es aus dem Gleichgewicht entfernt, und es ist eine Ausbeutesteigerung an OHA über das Gleichgewichtsgemisch hinaus möglich. So wurde bei $-10^\circ C$ unter Zusatz von Methylchlorid und 5 Gew.-% Aluminiumchlorid nach 7 1/2 h aus 95%igem s-OHP eine Ausbeute von 72 % s-OHA erzielt.

Diese Arbeitstechnik wurde nun auf ein Hydrierungsgut angewandt, das 60 % s-OHP neben DHP und THP enthielt. Dabei stellte sich heraus, daß bspw. bei 50° nach 4 Std. bei Gegenwart von 5 % $AlCl_3$ das Gemisch noch rd. 40 % s-OHP enthielt, die Isomerisierung also bei etwa 30 % s-OHA stehengeblieben war. Es war nun nicht auszuschließen, daß DHP und THP hier einen ungünstigen Einfluß ausgeübt hatten. Deshalb wurde in einem anderen Teil eines an s-OHP ca.

50%igen Gemisches mit Raney-Nickel nachhydriert und so DHP und THP entfernt. Es entstand ein 64%iges s-OHP (nicht mehr, weil ein Teil der Di- und Tetrahydrostufe zum as-Isomeren hydriert wurde). Es soll nochmals erwähnt werden, daß bei sorgfältiger Fraktionierung des teilentschwefelten Hydrierungsgutes praktisch aller Schwefel im Sumpf verbleibt und ein für die Nachhydrierung an Raney-Nickel genügend reines Destillat erhalten wird.- Das 64%ige s-OHP mit etwa 8 % s-OHA wurde nun bei -10° mit 5 % AlCl_3 bei Gegenwart von Methylenchlorid einige Stunden behandelt. Dabei stieg der Gehalt an s-OHA lediglich von 8 auf 19 % an, während 51 % s-OHP unverändert geblieben waren. Damit war bewiesen, daß nicht DHP und THP die Isomerisierung beeinträchtigen, sondern andere bis jetzt unbekannte Faktoren eine Rolle spielen. Es sei erwähnt, daß s-OHP auch an einem Crack-Katalysator aus bspw. 90 % SiO_2 und 10 % Al_2O_3 bei erhöhter Temperatur partiell in s-OHA umgelagert werden kann, und zwar sowohl in der Gasphase als auch in flüssiger Phase. Die Ausbeuten waren bisher mit 40 und 50 % s-OHA niedriger als mit AlCl_3 als Katalysator. Die Versuche wurden nicht fortgesetzt.

Als Folgerung ergibt sich, daß zunächst das nachhydrierte Produkt der Stufe 2 noch auf möglichst >95 % s-OHP gebracht werden muß, wobei dann eine den Vorversuchen entsprechende befriedigende Isomerisierung (Stufe 3) zu erwarten ist. Die Stufe 4 ist die Dehydrierung des s-OHA zu Anthracen, Das festes-OHA aus der Isomerisierung kann durch Zentrifugieren leicht auf eine Konzentration von >90 % gebracht werden. Die Dehydrierung verläuft nach den bisherigen Erfahrungen glatt, auch bei Anwesenheit von teilhydrierten Phenanthrenen. Reines s-OHA läßt sich bei 520° an einem $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator in Gegenwart geringer Mengen H_2 bei 84 - 87 % Umsatz in nahezu theoretischer Ausbeute zu Anthracen dehydrieren, wobei die RG_{f1} 0,6 beträgt. Der Rest ist nicht dehydriertes Produkt und kann in die Dehydrierung zurückgeführt werden.

Ich fasse zusammen: Anthracen kann aus einem billigen Roh-Phenanthren in 4 Verfahrensstufen gewonnen werden. Es sind dies in der soeben näher ausgeführten Modifikation 1) die direkte Hydrierung an schwefelfesten Katalysatoren zu teilweise s-OHP; 2) die Nach-

hydrierung des destillierten Hydrierungsgemisches, das nunmehr praktisch schwefelfrei ist, an Raney-Katalysatoren; 3) die partielle Isomerisierung eines angereicherten > 95%igen s-OHP zu festem s-OHA; 4) die katalytische Dehydrierung des abgetrennten s-OHA zu Anthracen.

Über die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens kann noch nichts Verbindliches gesagt werden, da die Versuche sich noch im Labormaßstab befinden. Auch sind noch weitere Probleme, wie die Lebensdauer der Katalysatoren, näher zu untersuchen.

Bild 1

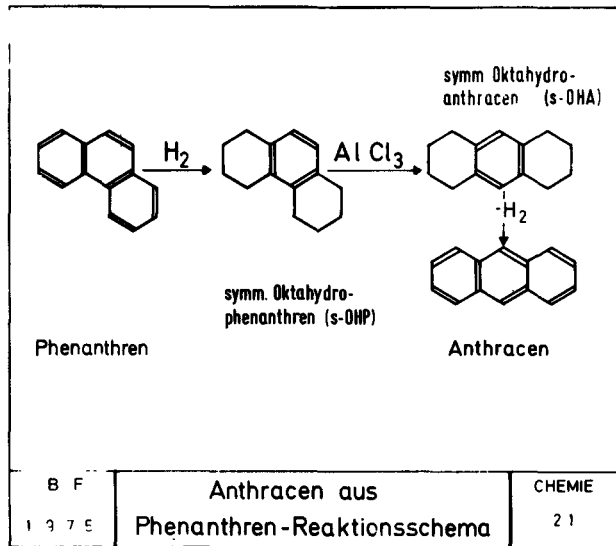


Bild 2

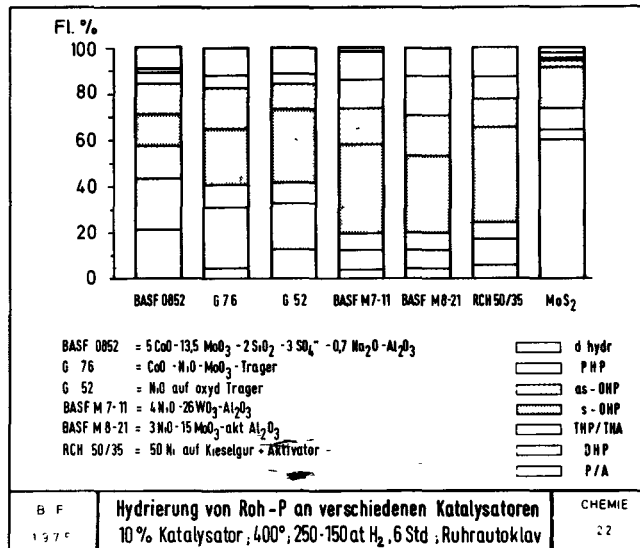


Bild 3

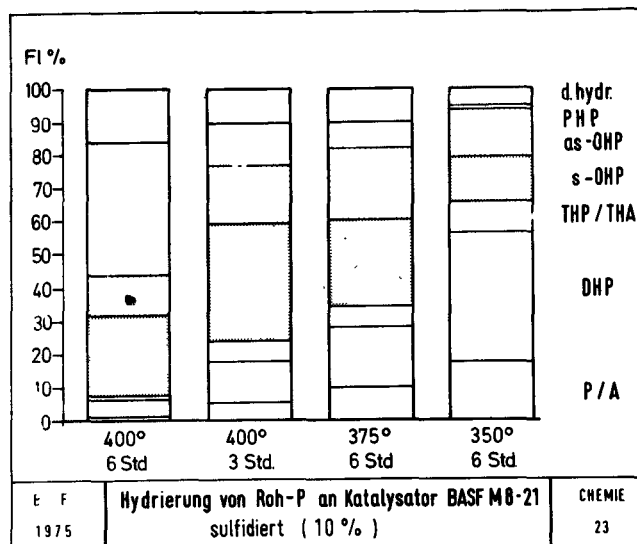


Bild 4

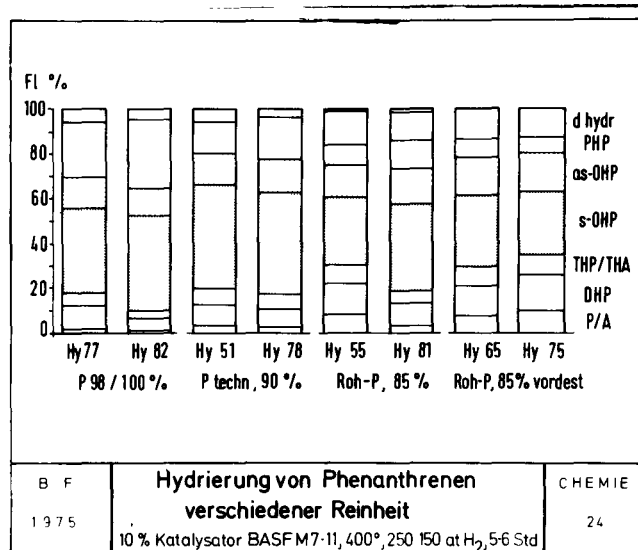


Bild 5

Versuch -Nr	Einsatz - P	Si N (%) Einsatz - P	Si N (%) Hy-Produkt
Hy 77	P 98 / 100 %	0,31 , 0,02	0,0 , 0,05
82	"		0,0 , 0,02
51	P techn, 90 %	0,41 , 0,15	
78	"	5,6 % Anthracen	0,0 , 0,04
55	Roh-P, 85 %	0,73 , 0,37 9 % Anthracen	0,17 , 0,15
81	"	0,77 ; 0,56 Anthracen	0,005 ; 0,14
65	Roh-P, 85 % vordest	0,75 , 0,37	0,011 ; 0,31
75	"	Anthracen	0,085 ; 0,18

B F	S und N im Einsatz- u. Hydrierungsprodukt	CHEMIE
1975		25

Strukturanalysen an Produkten aus Steinkohlen

Für die Steinkohlen, die zur Verbrennung oder Vergasung eingesetzt werden, ist eine detaillierte Kenntnis der chemischen Zusammensetzung meist nicht erforderlich. Bei bestimmten Abschnitten der thermischen Zersetzung, bei der Beurteilung von Kohlenwertstoffen und bei dem wieder interessierenden hydrierenden Lösen von Kohlen ist dagegen eine Beurteilung der chemischen Struktur sehr nützlich. Über Verfahren zur Kennzeichnung der chemischen Gruppenszusammensetzung in den für die verschiedenen Prozesse eingesetzten Steinkohlen haben wir in den vergangenen Jahren mehrfach berichtet, wie auch über die Zusammensetzung von Kohleextrakten und Pechen. Diese Informationen sind aber stets statistische Summenwerte, die sich auf die gesamte untersuchte Probe beziehen. Dabei wird nicht berücksichtigt, daß Kohlen, wie auch aus ihnen gewonnene Produkte, Mischungen von Molekülen mit meist sehr unterschiedlicher Größe sind. Für viele anwendungs- und reaktionstechnische Aspekte ist aber die Größe eines Moleküls oft ebenso wichtig wie seine strukturellen Merkmale. Eine Methode, bei der die Anteile der einzelnen an der Struktur beteiligten Baugruppen auf hinreichend repräsentative Werte des Molekulargewichtes bezogen werden können, würde eine zweidimensionale Beurteilung der chemischen Strukturen in den Mischungen ermöglichen.

Für flüssige oder lösliche Mischungen sind die seit einigen Jahren auch für den Bereich geringer bis mittlerer Molekulargewichte eingeführten Methoden der präparativen GPC (Gelpermeationschromatographie) ein hierfür nützliches Instrument. Nach verschiedenen Vorversuchen haben wir gefunden, daß an dem Gel Bio Beads Sx8 aus Chloroform Kohleninhaltsstoffe und Produkte bis zu Molekulargewichten von über 1000 bei hinreichend einheitlicher Trenncharakteristik für die meisten substituierten Aromatentypen nach Molekülgrößen aufgeteilt werden können. Lediglich unsubstituierte, perikondensierte Aromatentypen weichen zu höheren Elutionsvolumina hin ab. Dies könnte bei der Bearbeitung von Teeren

aus Hochtemperaturprozessen eine gewisse Bedeutung haben.

Um guten Stoffaustausch und Fließbedingungen zu erhalten, wurde das trockene Gel zuvor auf einen Korngrößenbereich von 0,08 bis 0,09 mm ausgesiebt. In einer Säule von 1 m Länge, bei einem Innendurchmesser von 8 mm, wurden bei einem optimalen Volumenstrom von 1 ml/min bis zu einer Probenmenge von 100 mg einer Modellsubstanz noch Werte der theoretischen Trennstufenhöhe von 3 mm erzielt. Dieser Wert ist für eine komplexe Mischung nicht direkt zu bestimmen, dürfte aber noch besser liegen. Damit ist keine Auftrennung in Einzelsubstanzen zu erreichen, aber bei etwa gleicher Überlagerungsintensität für die einzelnen Molekülgrößenbereiche dürfte eine realistische Annäherung an die wahre Verteilungsfunktion von Menge über Molekülgröße gegeben sein.

Mit der Methode wurde eine Reihe von Kohleprodukten untersucht. Dazu wurden an einer Säule von 340 ml Nutzinhalt, bei einer Länge von 1750 mm und einem Innendurchmesser von 16 mm, in präparativer Arbeitsweise jeweils 18 bis 20 Fraktionen geschnitten und aufgearbeitet. Aus den Mengen und den Elutionsvolumina läßt sich die Umhüllende der Verteilungsfunktion darstellen. Abbildung 1) zeigt exemplarisch für zwei Kohleextrakte (chloroformlöslicher Anteil der Pyridinextrakte) aus einer höherflüchtigen (38 % Fl.) Kohle (K38) und einer mittelflüchtigen (29 % Fl.) Kohle (K29), sowie für ein bei 650 °C erzeugtes Schwelpech (S) und ein Hartpech (H) die erhaltenen Kurven. Über einen logarithmischen Zusammenhang fällt dabei das Molekulargewicht mit steigendem Elutionsvolumen. Für 100 ml werden Werte für das mittlere Molekulargewicht zwischen 1600 und 2000 ermittelt. Hier liegt eine relativ breite Streuung vor. In diesem Bereich haben aber nur die Kohleextrakte dominierende Anteile. Etwa 25 % Gew. aus K38 und 33 % aus K29 haben Molekulargewichte über 1000. Bei S sind es dagegen nur 7 und bei H nurmehr 5 %. Die Verteilungsfunktionen der Extrakte und die der thermisch erzeugten Produkte schneiden sich bei etwa 150 ml Elutionsvolumen, was einem mittleren Molekulargewicht von 450 entspricht. Bei 200 ml Elutions-

volumen wird schließlich ein Molekulargewicht von 250 bis 350 erreicht. Nurmehr kleine Anteile der Kohleextrakte fallen in diesen Bereich, aber der Hauptteil der thermisch erzeugten Produkte liegt hier. 66 % des Hartpeches fallen in den Molekulargewichtsbereich von 275 bis 325.

Für die so gewonnenen Fraktionen wurden aus den Werten der Elementaranalyse und quantitativen spektroskopischen Messungen Anteile einzelner, am Aufbau der Kohlenstoffgerüste beteiligter Baugruppen statistisch bestimmt. Abbildung 2) zeigt den Verlauf des Kohlenstoffanteils in Methylgruppen über dem Molekulargewicht der Fraktionen. Für K38 durchläuft der Anteil ein Maximum von 13 % bei einem Molekulargewicht von 500 und stabilisiert sich auf 11 % bei hohen Molekulargewichten. Für K29 ist kein Maximum gegeben. Es müßte bei sehr niedrigen Molekulargewichtswerten liegen. Hier pegelt sich der Anteil bei höheren Molekulargewichtswerten auf 6 % ein. Den gleichen Wert erreicht S. Daß Maxima auch bei niedrigeren Molekulargewichten auftreten können, zeigt sich deutlich bei dieser Verteilung. Diesem Schwelpech liegt eine Herstellungstemperatur von 650 °C zugrunde und das Maximum entspricht einem mittleren Molekulargewicht von 300. Gemeinsam ist den Extrakten wie dem Schwelpech, daß der Methylgruppengehalt im unteren Molekulargewichtsbereich hoch ist und dann in einen konstanten Wert für die als polymer oder zumindest oligomer anzusprechenden Strukturen einmündet. Praktisch inversen Verlauf zeigt das Hartpech. Auch hier wird ein konstanter Wert von etwa 7 % bei hohen Molekulargewichten angestrebt, aber bei einem Molekulargewicht von 300 sind nur 3 % des Kohlenstoffs in Methylgruppen. In diesem typischen Hochtemperaturprodukt liegen im unteren Molekulargewichtsbereich viele kondensierte und nicht oder nur gering substituierte Aromaten vor. Der höhere Molekulargewichtsbereich enthält dann die oligomeren Strukturen, die nicht mehr völlig abgebaut wurden. Wie zuvor gezeigt, ist mengenmäßig dieser Anteil aber sehr gering. Abbildung 3) zeigt den Verlauf für den Kohlenstoffanteil in Methylgruppen. Beide Kohlenextrakte durchlaufen breite Maxima, deren Höhe und Lage von der Art der Einsatzkohle

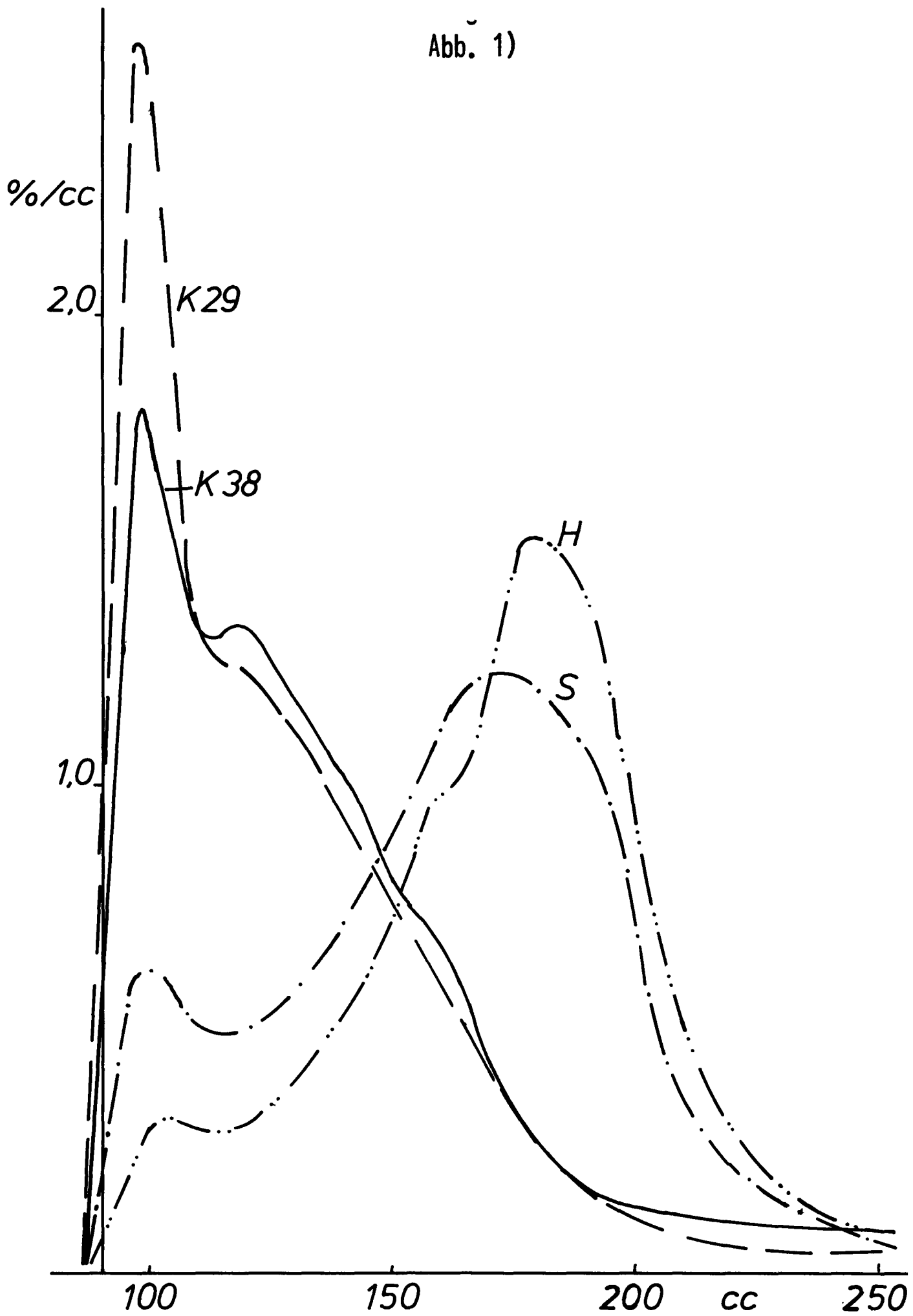
bestimmt sind. Das Schwelpech durchläuft ein Maximum bei etwa einem Molekulargewicht von 500. Dies entspricht, wie die Maxima der Extrakte, in etwa dem Schwerpunkt des Ausbringens. Zu höheren Molekulargewichten hin scheint der Gehalt im Schwelpech wieder anzusteigen. Eine, zugegebenermaßen gewagte, Extrapolation führt für die Extrakte und das Schwelpech für den nicht mehr analysierbaren höheren Molekulargewichtsbereich zu einem Wert von etwa 20 %. Dies entspricht aber etwa dem Gehalt in höherflüchtigen Kohlen. Das heißt, daß höhermolekulare Anteile aus Extrakten, aber auch noch aus bei mittleren Temperaturen erzeugten Produkten, den Übergang zu der Struktur der Einsatzkohlen bilden. Anders wiederum verhält sich das Hochtemperaturprodukt. Zwar steigt auch hier der Anteil von sehr niedrigen 5 % zu etwa 10 % in einem breiten Maximum an, aber oberhalb von einem Molekulargewicht von 1000 ist ein deutlicher Abfall gegeben. Der geringe, erhalten gebliebene Anteil an Oligomeren ist im Sinne einer Dehydrierung doch merklich chemisch verändert. Dies findet natürlich auch seinen Ausdruck bei den in Abbildung 4) dargestellten Anteilen des Kohlenstoffs in aromatischen C-H-Gruppen. Wie bereits durch das Überwiegen von nicht oder nur gering substituierten kondensierten Aromaten gedeutet, erreicht der Anteil für das Hochtemperaturprodukt an der unteren Molekulargewichtsgrenze einen Wert von fast 50 %. Er durchläuft dann gegensinnig zu den Methylengruppen ein breites Maximum und steigt erst oberhalb eines Molekulargewichtes von 1000 wieder schwach an. Alle anderen Produkte haben an der unteren Molekulargewichtsgrenze einen Anteil von etwa 30 %, der zu höheren Molekulargewichten hin abfällt. Der Gradient ist dabei durch die Art der Einsatzkohle und die Vorgeschichte bestimmt. Das einer Temperatur von 650 °C ausgesetzte Schwelpech fällt nur schwach und nahezu linear auf Werte bei 25 % für Molekulargewichte um 2000 ab. Für K29 ist der Abfall zunächst stark. Bei höheren Molekulargewichten stabilisiert sich der Wert auf etwa 20 %. Dies entspricht dem Wert der Einsatzkohle. Für K38 ist der Abfall zunächst sehr steil und erreicht 13 % bei einem Molekulargewicht um 500. Dieser Wert,

der auch dem der Einsatzkohle entspricht, bleibt bis zu Molekulargewichten von etwa 1200 konstant und fällt erst über eine zweite Stufe auf etwa 11 % ab.

Faßt man alle Gruppenanteile zusammen, so kann man daraus unter gewissen einschränkenden Voraussetzungen die Zahl an aromatischen (RA) bzw. alizyklischen (RN) Ringen je statistisch mittleres Molekül berechnen. Über das H/C-Verhältnis kann dies auf die Zahl der Kohlenstoffatome je mittleres Molekül (Z_C) bezogen werden. Die Verhältnisse in Abbildung 5) zeigen, daß in erster Näherung Proportionalität über zum Teil breite Molekulargewichtsbereiche herrscht. Im unteren Bereich steigt für eine gegebene Kohlenstoffzahl der Gehalt an aromatischen Ringen mit der Vorbehandlungstemperatur. Im oberen Bereich ist bei den Extrakten der Wert durch die Natur der Einsatzkohle bestimmt. Dies gilt in etwa auch für die Zahl der alizyklischen Ringe. Hier zeigt sich vor allem im untersten Bereich die bereits bei 650 °C starke Destrukturierung.

Bildet man bei den Extrakten das Verhältnis von RA zu RN, so beträgt es bei den niedrigsten erfaßten Kohlenstoffzahlen 2, sinkt aber bei $Z_C = 150$ auf 1,6 ab. Auf Kohlen extrapoliert dürfte das einem Wert von größenordnungsmäßig 1,5 und damit einem ausgeprägt naphthenoaromatischen Polymer-system entsprechen. Bei Flüchtigengehalten oberhalb 20 % sind die Unterschiede zwischen den Kohlen und damit auch ihren Extrakten durch gleitende Übergänge vom aromatischen zum naphthenischen Charakter bestimmt.

Abb. 1)



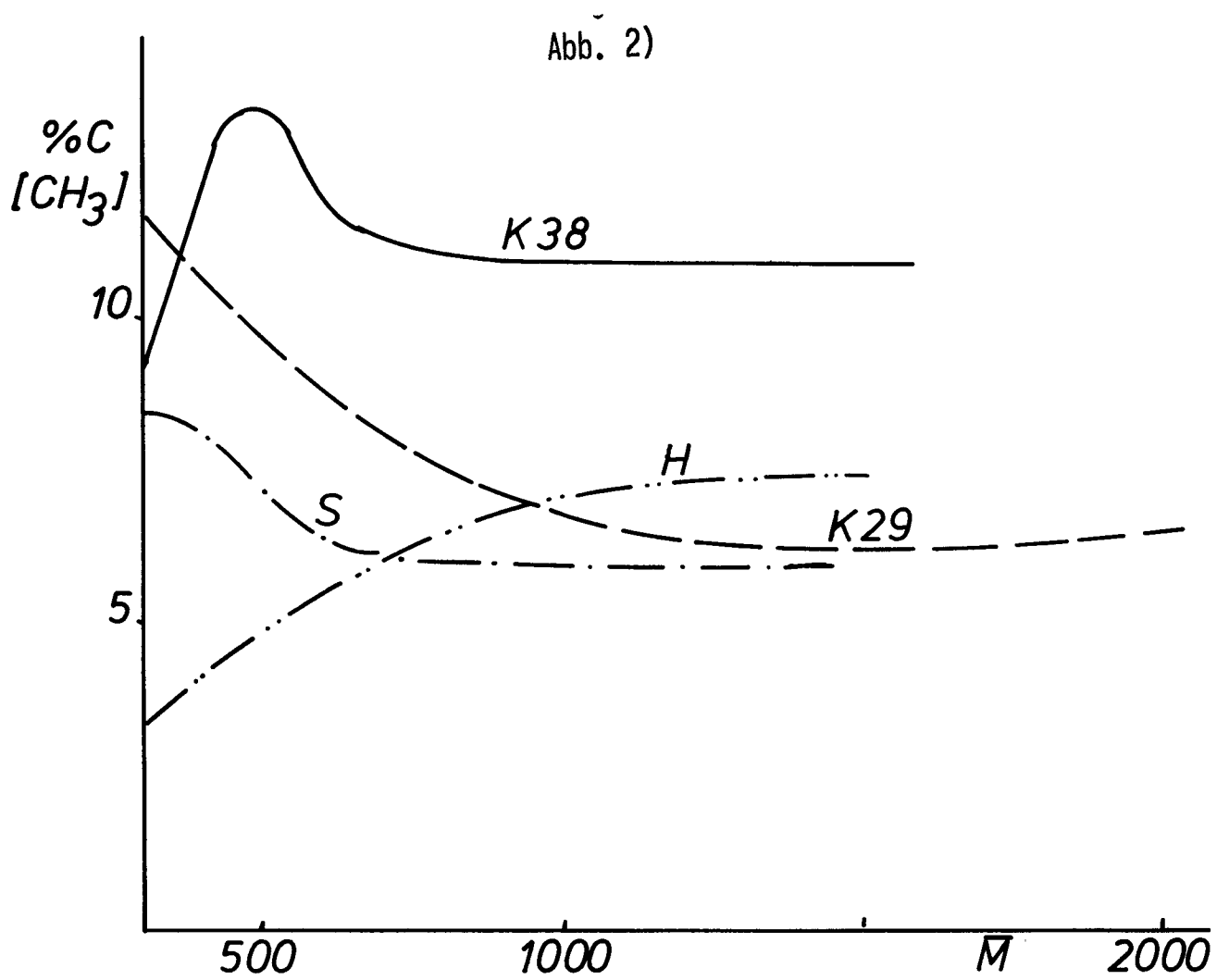


Abb. 3)

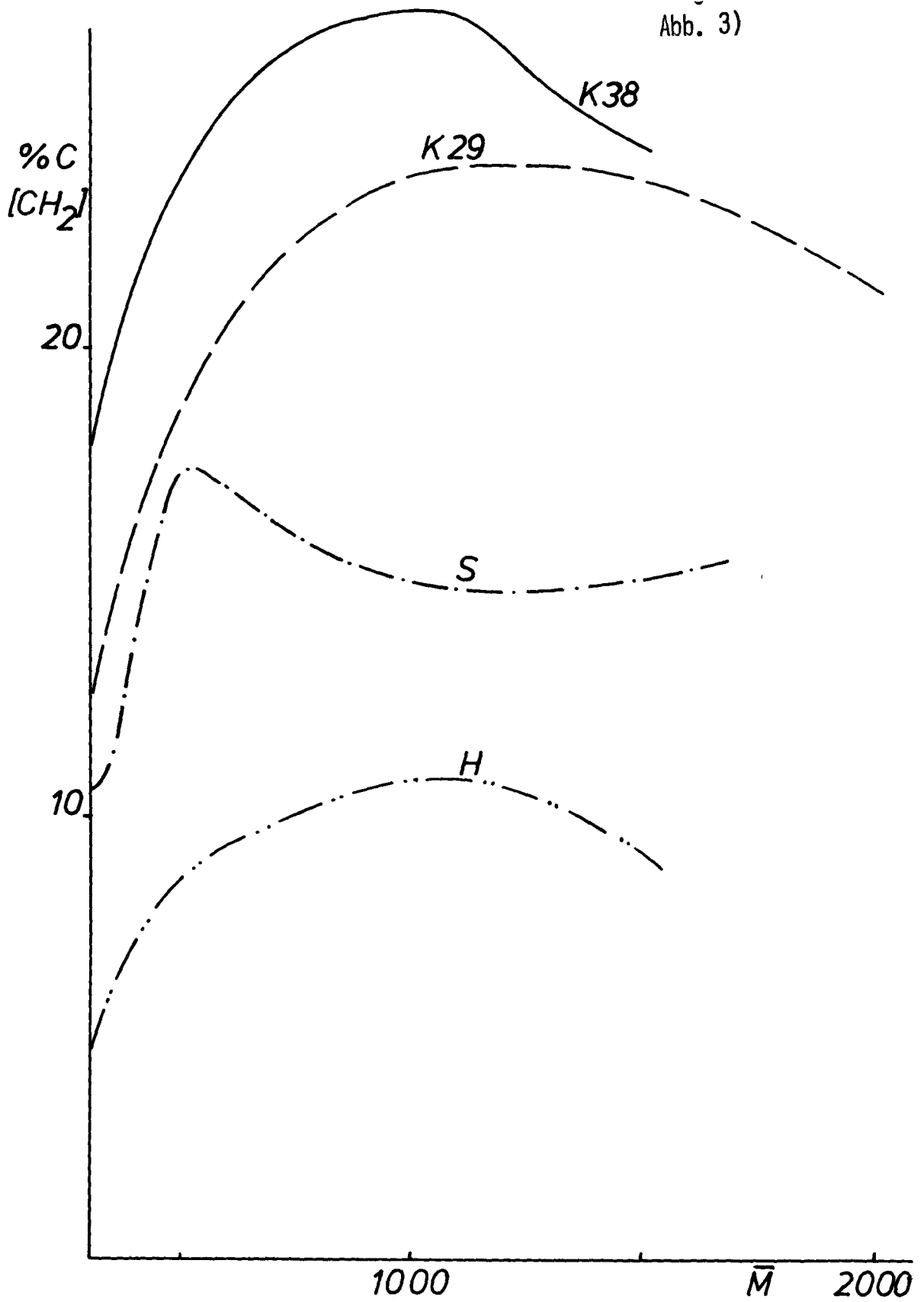


Abb. 4)

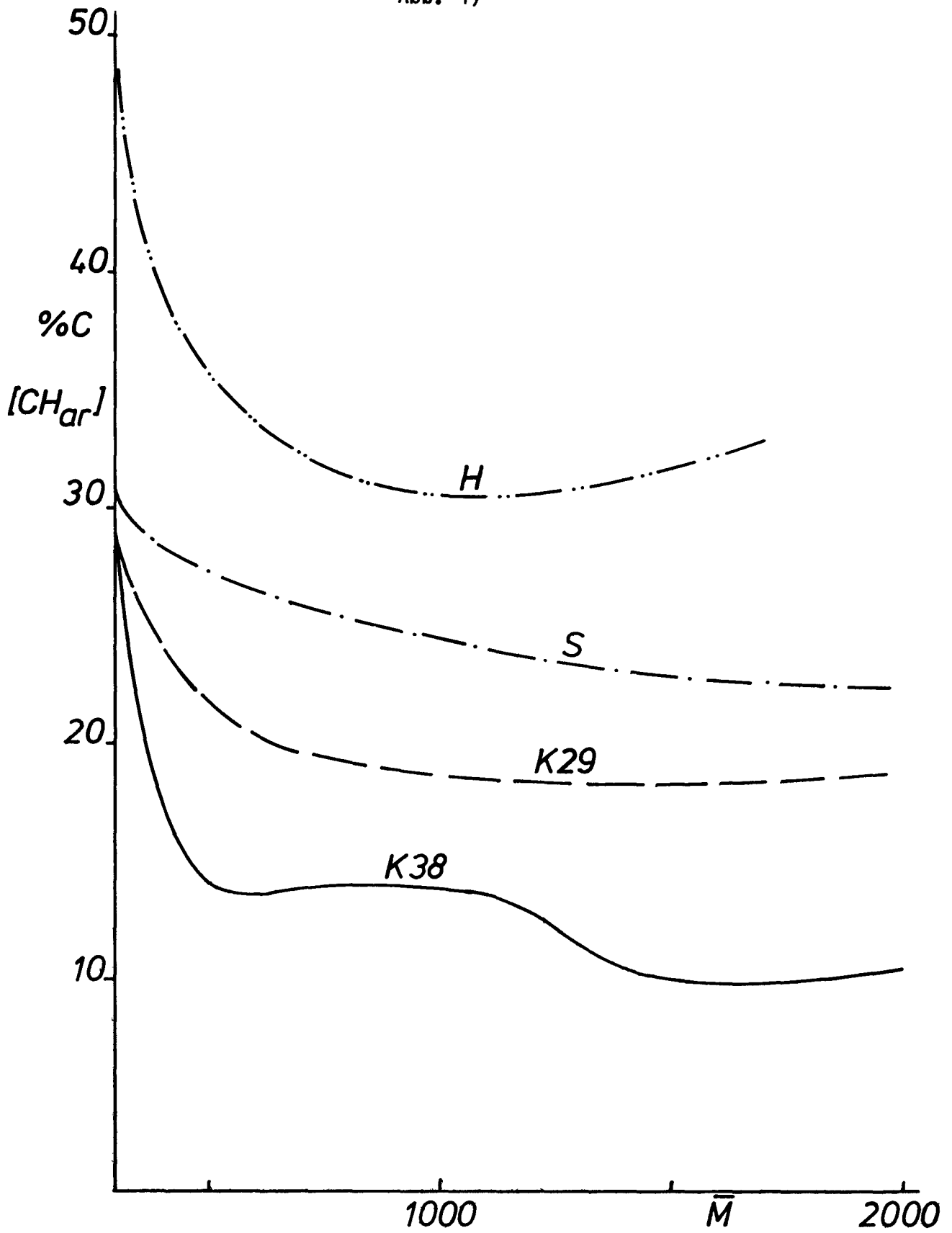
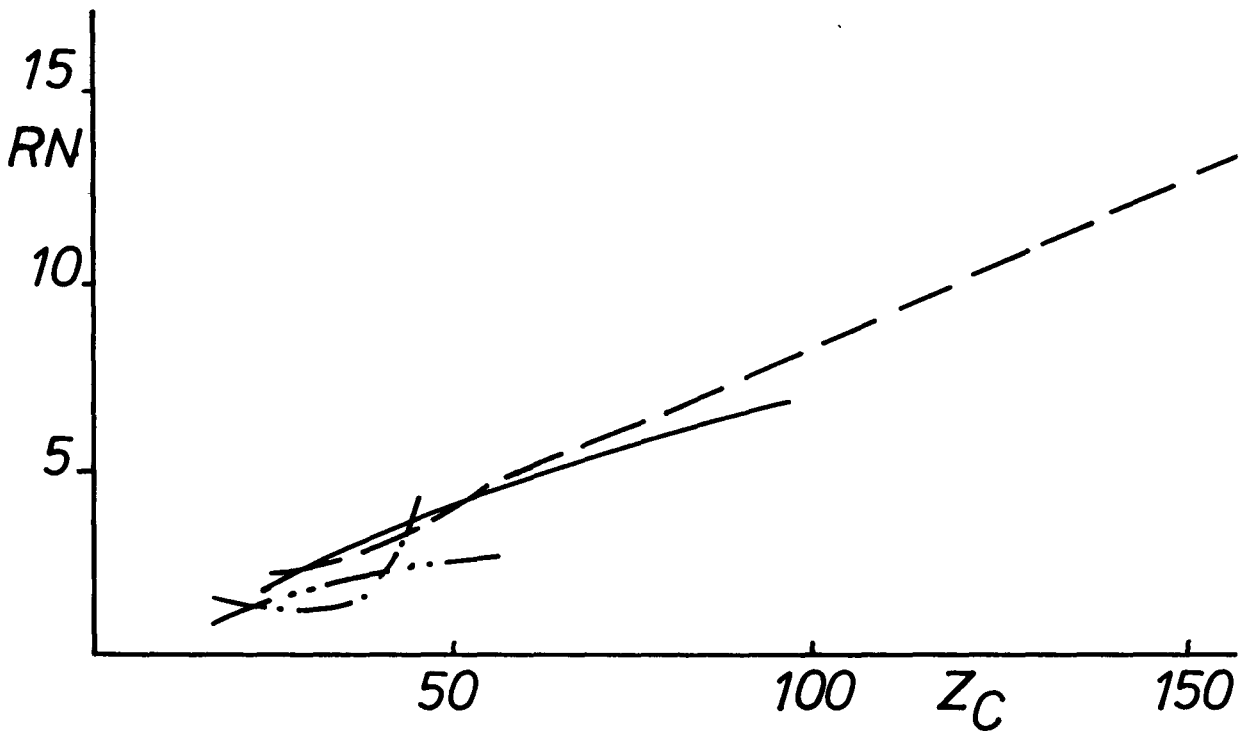
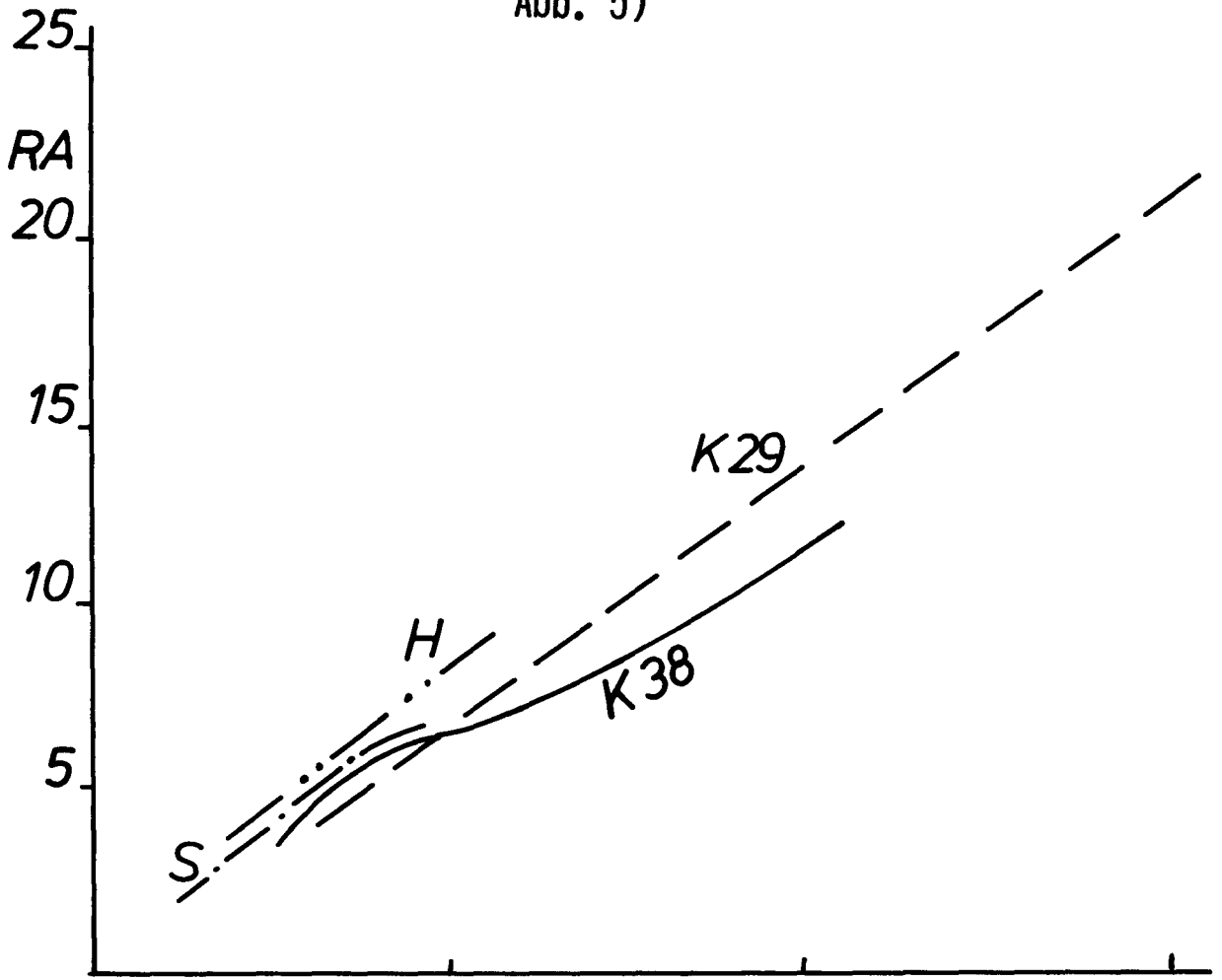


Abb. 5)



3rd Session: Solid materials

Zum Verkokungsverhalten der chemischen Stoffgruppen rheinischer Braunkohle

R. Kurtz, Rheinische Braunkohlenwerke AG, Köln, BR Deutschland

Structural features in coal-based carbonized fibre

M.A.A. Jorro, W.R. Ladner, T.D. Rantell, National Coal Board, Coal Research Establishment, Great-Britain

Filterplatten aus chemisch oder durch Zusätze modifizierten Kohlen

C. Kröger und O. Funk, Technische Hochschule Aachen, BR Deutschland

Herstellung und Beurteilung von gereinigten Steinkohlenteerpechen und Spezialkoks

E. Wolff und J. Roney, Bergbau-Forschung GmbH, Essen, BR Deutschland

Utilisation du charbon actif en couche épaisse pour l'épuration d'effluents gazeux malodorants

M. Nomine, Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte, France

Zum Verkokungsverhalten der chemischen Stoff-
gruppen rheinischer Braunkohle

R. Kurtz, Dr.-Ing.

Leiter der Abteilung Verkokung und Chemie
der
Rheinischen Braunkohlenwerke AG. Köln

1.0 Zusammenfassung

Untersuchungen zum Verkokungsverhalten der in rheinischer Braunkohle enthaltenen chemischen Stoffgruppen haben das Ziel, Grundlagenerkenntnisse zu sammeln, die der Entwicklung von Verfahren zur Koksherstellung dienen sollen.

Es konnte gezeigt werden, daß in der rheinischen Braunkohle rohstoffbedingte Unterschiede im Verkokungsverhalten vorhanden sind; so zeigt die hier untersuchte Kohle einen Entgasungsverlauf, in dem Vorentgasungs- und Hauptentgasungsphase in einer Entgasungsphase vereint sind.

Ansonsten zeigen die in der Braunkohle enthaltenen chemischen Stoffgruppen als Einzelkomponenten charakteristische Unterschiede im Verkokungsverhalten. Die Einzelkomponenten verhalten sich jedoch additiv, d. h. aus der Summe der Einzelverhalten ist das Verkokungsverhalten der Ausgangskohle erklär- und reproduzierbar.

Wechselwirkungen zwischen den Einzelkomponenten im Verband der Kohle finden alsonicht statt, so daß sich unterschiedliches Verkokungsverhalten in erster Näherung auf verschiedene Mengenanteile der unterschiedenen chemischen Stoffgruppen zurückführen läßt.

2.0 Einleitung

Im Zuge der Untersuchungen zur Aufklärung des Entgasungs- und Verkokungsverhaltens der rheinischen Braunkohle als Grundlage zur Entwicklung von Verfahren zur Fein- und Formkoksherstellung wurde das Pyrolyseverhalten einer typischen Kohlenprobe des rheinischen Braunkohlenreviers vom Typ "schlechte Brikettierkohle" sowie der chemischen Stoffgruppen des Kohletyps untersucht. Die Untersuchungen stellen eine Fortsetzung der auf der Round-Table-Veranstaltung in Rom und in der Braunkohle (1) veröffentlichten Ergebnisse mit der Zielsetzung dar, aus dem Verhalten der einzelnen Stoffgruppen Rückschlüsse auf das Gesamtverhalten der Kohle zu ziehen.

3.0 Chemische Eigenschaften der Ausgangskohle und der Extraktionsprodukte

Die chemischen Analysendaten der Kohlenprobe (Ausgangskohle) bezogen auf den wasserfreien Zustand sind in den Abb. 1 und 2 zusammengestellt.

Der C_{fix} - und Flüchtigengehalt der Ausgangskohle liegt mit ca. 45,5 bzw. 49,23 % in der gewohnten Größenordnung, obwohl der Aschegehalt mit 5,3 % etwa 1 % absolut über den üblichen Werten liegt. Dies ist die Folge einer geringfügigen Sekundärverunreinigung der Kohle in Form von Sand, die in einem erhöhten SiO_2 -Gehalt der Asche zum Ausdruck kommt (Abb. 2). Die normale Braunkohlenasche enthält nur 4 - 8 % SiO_2 .

Wie Abb. 1, Bild 2, zeigt, konnten aus der Ausgangskohle 2,5 % Asche, 9 % Bitumen und 44,7 % Huminsäuren extrahiert werden, so daß sich ein Rückstand von 43,8 % ergab.

Die Entmineralisierung wurde mit Salzsäure, die Entbituminierung mit einem Benzol-Alkohol Gemisch im Verhältnis 1 : 1 und die Enthuminisierung mit einer 2 %-igen NaOH-Lösung durchgeführt, also nach üblichen Verfahren (2 - 9).

Abb. 2, Bild 2, zeigt weiterhin, daß bei der Entmineralisierung i. W. die Erd- und Alkalibestandteile sowie ein Teil des Sulfatanteils entfernt wurde, Die organische Substanz wurde nicht wesentlich verändert, wie die in Abb. 3 wiedergegebenen Immediatanalysenwerte für Ausgangskohle und entmineralisierte Kohle zeigen.

Dies gilt auch i. W. für die übrigen Extraktionsrückstände und Extrakte mit Ausnahme des Bitumen-Extraktes, der sich durch einen sehr geringen Aschegehalt von ca. 0,4 ‰, einen hohen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von 78,53 ‰ und demzufolge durch einen C_{fix} -Gehalt von nur 21,10 ‰ auszeichnet. Als Folge dieser Eigenschaften des Bitumen-Extraktes liegt der C_{fix} -Anteil in der entbituminierten Probe ca. 2,2 ‰ höher als in der entmineralisierten Probe und der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen entsprechend niedriger.

Die Huminsäure weist mit ca. 1 ‰ ebenfalls einen niedrigen Aschegehalt auf, so daß die Restkohle im Aschegehalt die Ausgangskohle wieder erreicht. Der C_{fix} -Gehalt der Huminsäure liegt mit nahezu 51 ‰ hoch, der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen mit 48 ‰ entsprechend niedrig.

Interessant ist ein Vergleich der Elementaranalysenwerte der einzelnen Produkte (Abb. 4).

Das Bitumen liegt im C-Gehalt etwa 10 ‰ über der Ausgangskohle; der Wasserstoffgehalt liegt doppelt so hoch, während Schwefel und (O+N)-Gehalt etwa halb so hoch liegen. Die Bitumen-Extraktion führt deshalb zu einem leichten Absinken des Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehaltes und einem leichten Anstieg des Schwefel- und (O+N)-Gehaltes in der entbituminierten Kohle.

Der C-Gehalt der Huminsäuren liegt etwa 3 ‰ unter dem Wert der Ausgangskohle - der (O+N)-Gehalt etwa 2,5 ‰ höher; der Wasserstoffgehalt liegt etwa 0,5 ‰ niedriger.

Daraus folgt, daß die Restkohle im C-Gehalt ca. 1 % über dem Ausgangswert liegt und der (O+N)-Gehalt etwa 1 % niedriger, so daß festzustellen ist, daß durch die Extraktion auch keine nennenswerten Verschiebungen in der Elementarzusammensetzung der organisch-chemischen Substanz eintreten.

Bilanziert man den durchgeführten stufenweisen Extraktionsvorgang elementar-analytisch, so ergibt sich folgendes Bild:

Von der 67,66 kg C in 100 kg Ausgangskohle gehen 7,30 kg C (10,8 %) ins Bitumen - 60,36 kg (89,2 %) verbleiben in der entbituminierten Kohle. Bei der Huminsäure-Extraktion verteilt sich nun dieser Kohlenstoffanteil etwa zur Hälfte auf die Huminsäure selbst und zur Hälfte auf die Restkohle. Insgesamt werden durch den Extraktionsvorgang demnach 37,50 kg C extrahiert, das entspricht 55,4 % der Ausgangsmenge.

Vom Wasserstoffanteil (4,52 kg) gehen 0,83 kg (18,4 %) in das Bitumen - 3,69 kg (81,6 %) verbleiben im Extraktionsrückstand. Interessanterweise verteilt sich auch der Wasserstoffgehalt bei der Huminsäureextraktion je zur Hälfte auf den Extrakt und den Extraktionsrückstand; verhält sich also genauso wie der Kohlenstoff. Insgesamt werden also ca. 2,7 kg H (60 %) durch den Extraktionsvorgang aus der Ausgangskohle entfernt.

Vom (O+N)-Anteil in Höhe von 27,14 kg verbleibt der Hauptanteil von 25,83 kg (95,2 %) in der entbituminierten Kohle - nur 1,31 kg werden durch die Extraktion des Bitumens erfaßt. 14,35 kg (52,9 %) gehen anschließend in die Huminsäure - 11,48 kg (42,3 %) verbleiben in der Restkohle. Vom (O+N)-Gehalt werden also 15,05 kg (55,5 %) durch die stufenweise Extraktion erfaßt.

Vom Schwefelanteil (680 g) gehen nur 30 g (4,4 %) in das Bitumen - 650 g verbleiben in dem Extraktionsrückstand und verteilen sich bei der Huminsäure-Extraktion wieder etwa zur Hälfte auf die Huminsäure selbst und die Restkohle.

Man kann also feststellen, daß bei der Huminsäure-Extraktion nur der Sauerstoffgehalt etwas stärker erfaßt wird - alle anderen Elemente verteilen sich je zur Hälfte auf die Huminsäuren und die Restkohle.

4.0 Gewichtsverlust der Ausgangskohle und der Extraktionsprodukte im Zuge des Verkokungsvorganges

Abb. 5 zeigt den Entgasungsverlauf der Ausgangskohle mit einem Gesamtgewichtsverlust von ca. 50 %, bezogen auf das wasserfreie Ausgangsmaterial. Die Entgasungsverlaufskurve zeigt den gewohnten Verlauf bei den gewählten Aufheizbedingungen.

Abb. 6 zeigt im Vergleich dazu die entsprechenden Kurven für die Extraktionsprodukte und die Extraktionsrückstände.

Daraus wird deutlich, daß der starke Gewichtsverlust in der Vorentgasungsphase (220 - 465 °C) mit ca. 25 % im Temperaturbereich 300 - 465 °C stark durch die Entbindung von Flüssigprodukten beeinflusst wird. Das Bitumen verliert in diesem Temperaturbereich 60 % seines Gewichtes bei einem Gesamtgewichtsverlust von etwa 72,5 % bis zum Ende des Verkokungsvorganges.

Da sich bei der rheinischen Braunkohle ein Zusammenhang zwischen Bitumenausbeute durch Extraktion und Teerausbeute durch Verkokung gemäß Abb. 7 ergibt, bedeutet das, daß erhebliche Teermengen auch aus den Huminsäuren und der Restkohle freigesetzt werden müssen.

Im vorliegenden Falle entfallen von einer Gesamtteermenge von 10,1 % (waf) 4,8 % auf den Bitumenanteil, 3,8 % auf die Huminsäuren und 1,5 % auf die Restkohle.

Die Huminsäuren und die Extraktionsrückstände zeigen annähernd gleiches Verhalten bezüglich des Gewichtsverlustes mit Werten von ca. 50 % am Ende der Verkokung. Der Gewichtsverlust setzt bei 200 - 250 °C ein, am Ende der Vorentgasung (465 °C) beträgt der Gewichtsverlust ca. 30 %, am Ende der Hauptentgasungsphase (830 °C) etwa 50 %.

Mit Ausnahme des Bitumens zeigen die übrigen Extraktionsprodukte und Rückstände keine nennenswerten Abweichungen zum Gewichtsverlust der Ausgangskohle.

4.1 Verteilung des Gewichtsverlustes auf die einzelnen Verkokungsprodukte

Abb. 8 zeigt die Verteilung des Gewichtsverlustes auf die einzelnen Verkokungsprodukte, bezogen auf die Ausgangskohle.

11,5 % des Gewichtsverlustes entfallen auf das Kohlewasser, 9,5 % (10,7 % wf) auf Schwelwasser, 8,5 % (9,6 % wf) auf Teer und 25 % (28,2 % wf) auf Koksofengas; der Verkokungsrückstand beträgt 45,5 %.

Die Darstellung bestätigt darüber hinaus die Ergebnisse früherer Untersuchungen; der Trocknungsvorgang geht praktisch "kontinuierlich" bei ca. 220 °C in die Phase der Schwelwasserbildung über; bei 270 - 300 °C setzt die Teerentbindung ein, die i. W. im Temperaturbereich 400 - 500 °C erfolgt und bei 600 °C abgeschlossen ist. Zusammen mit der Teerentbindung setzt auch der Entgasungsvorgang ein, der im Temperaturbereich 400 - 600 °C eine entscheidende Rolle spielt. Das wird in Abb. 13 besonders deutlich.

Eine vergleichbare stufenweise Verkokung für die einzelnen Extraktionsprodukte und Extraktionsrückstände konnte aus Mengenrunden bisher nicht durchgeführt werden, so daß hier nur eine Differenzierung in Koks - Gas und Flüssigprodukte (Teer + Schwelwasser) möglich ist. Lediglich, bezogen auf die Verkokungsendtemperatur, ist eine Differenzierung zwischen Teer und Schwelwasser möglich.

Wie Abb. 9 zeigt, liefert das Bitumen bei der Pyrolyse 7,2 % Schwelwasser, 50,6 % Teer und 20,7 % Gas, 21,5 % verbleiben als fester Verkokungsrückstand. Etwa 50 % des Bitumenanteils werden also in Form von Teer gewonnen, ca. 20 % als Gas; das bedeutet eine deutliche Verschiebung insbesondere zugunsten der Flüssigprodukte, verglichen mit der Ausgangskohle.

Auch hier setzt der Zersetzungsvorgang bei einer Temperatur von ca. 200 °C mit der Schwelwasser- und Teerbildung ein und erreicht im Temperaturbereich 400 - 500 °C die lebhafteste Entwicklungsphase.

Das deutet daraufhin, daß das Bitumen in diesem Temperaturbereich einen maßgeblichen Beitrag zur Teerbildung bezogen auf die Ausgangskohle leistet. Bei 500 °C ist im Gegensatz zur Ausgangskohle der Prozeß der Schwelwasser- und Teerentwicklung abgeschlossen.

Die Gasentwicklung setzt auch hier bei 300 °C vermutlich zusammen mit der Teerentbindung ein. Der Entgasungsvorgang (Abb. 13) erfolgt gleichmäßig über den gesamten Temperaturbereich mit einem geringfügigen Anstieg im Temperaturbereich 500 - 600 °C.

Die entbituminierte Kohle (Abb. 10) liefert mit 6,4 % verständlicherweise weniger Teer und mit 11,2 % Schwelwasser und 29,8 % Gas nur geringfügig höhere Werte als die Ausgangskohle. Aufgrund des geringeren Teerausbringens liegt die Koksausbeute mit 51 % entsprechend höher.

Im Entgasungsverlauf sind ansonsten keine markanten Unterschiede zur Ausgangskohle festzustellen.

Die Huminsäure (Abb. 11) liefert mit 9,7 % Teer die gleiche Ausbeute wie die Ausgangskohle; der Schwelwasseranteil liegt mit 4,7 % deutlich niedriger, die Gasausbeute mit 33,6 % höher. Die Koksausbeute beträgt 52 %.

Die Entwicklung in der Schwelwasser- und Teerbildung ist vergleichbar mit der Ausgangskohle.

Dagegen ergibt sich ein deutlicher Unterschied im Entgasungsverlauf (Abb. 13). Die Huminsäure zeigt eine relativ gleichmäßige und hohe Entgasungsrate im Temperaturbereich 400 - 700 °C. Erkennbare Maxima liegen bei ca. 450 °C, 650 °C und bei 825 °C, die also in die Vor-, Haupt- und Nachentgasungsphase fallen.

Die Restkohle (Abb. 12) ist mit 18,2 % überragend an der Schwelwasserbildung mit 3 % jedoch nur untergeordnet an der Teerbildung beteiligt. Die Gasausbeute liegt mit 26 % etwas niedriger als bei der Ausgangskohle, die Koksbeute mit 52,8 % deutlich höher.

Abgesehen von den mengenbedingten Unterschieden gibt es hier keine bemerkenswerte Differenzierung im Bildungsverlauf für diese Produkte verglichen mit der Ausgangskohle, im Entgasungsverlauf sind jedoch Unterschiede nicht übersehbar.

So zeigt die Restkohle ein deutlich ausgeprägtes Entgasungsmaximum bei 400 - 450 °C und ein ausgeprägtes Minimum bei 650 - 700 °C. Die Restkohle entgast also i. W. in der Schwelzone, also im Temperaturbereich zwischen 400 und 600 °C.

Die Darstellung der Entgasungsraten in Abb. 13 weicht insgesamt gesehen von den bisher gefundenen Ergebnissen dadurch ab, daß Vor- und Hauptentgasungsphase zu einer Entgasungsphase zusammengeschoben sind - lediglich das Entgasungsverhalten der Huminsäure zeigt Analogien zu dem bisherigen Verhalten der Gesamtkohle.

Diese Abweichung kann nur rohstoffbedingt sein, d. h. die Kohle vom Typ "schlechte Brikettierkohle", die hier zur Diskussion steht, zeigt ein anderes Entgasungsverhalten als Kohlen vom Typ "gute Brikettierkohle", die früher Untersuchungsgegenstand war.

Man muß also davon ausgehen, daß es rohstoffbedingte Unterschiede im Entgasungsverhalten der rheinischen Braunkohle gibt, ohne daß die dafür verantwortlich zu machenden Ursachen z. Z. bekannt sind, wobei jedoch die vorliegenden Ergebnisse darauf hinweisen, daß das Mengenverhältnis Huminsäure - Restkohle diesbezüglich einen entscheidenden Einfluß haben wird.

4.2 Anteil der Extraktionsprodukte und Rückstände am Ausbringen der Verkokungsprodukte

Abb. 1 hat gezeigt, daß sich die Ausgangskohle (waf) aus 9,5 % Bitumen, 46,7 % Huminsäuren und 43,8 % Restkohle zusammensetzt.

Am Gesamtschmelzwasser-Ausbringen von 11,3 % ist nach Abb. 14 die Restkohle mit 8,5 % überragend beteiligt; Huminsäuren und Bitumen liefern einen Beitrag von 2,2 bzw. 0,6 %. Die Teerausbeute von 10,1 % verteilt sich etwa je zur Hälfte auf Bitumen und Huminsäure, während die Restkohle mit 0,7 % hier eindeutig unterrepräsentiert ist. An der Gasausbeute von 29,5 % ist die Huminsäure mit 15,7 % vorrangig beteiligt, gefolgt von der Restkohle mit 11,8 %; das Bitumen leistet einen Beitrag von nur 2 %.

An der Koksausbeute von 49,1 % sind Huminsäure und Restkohle mit 24,3 % bzw. 22,8 % nahezu gleichrangig beteiligt; das Bitumen leistet auch hier einen Beitrag von 2,0 %.

5.0 Gaszusammensetzungen

Die bisherigen Ausführungen haben gezeigt, daß bei der Verkokung von Braunkohle und den daraus gewonnenen Extraktionsprodukten- und Rückständen die in der Tab. 1 aufgeführten Gasausbeuten erhalten werden:

	rel. Gew%	rel. Vol%	abs. (NL/kg)	Gewicht abs. Gew. %
Bitumen	6,8	6,1	16,0	2,0
Huminsäure	53,2	49,3	130,3	15,7
Restkohle	40,0	44,6	117,7	11,8
Ausgangsk.	100,0	100,0	264,0	29,5

Tab. 1: Gasausbeuten der in der rheinischen Braunkohle des Typs "schlechte Brikettierkohle" enthaltenen chemischen Stoffgruppen bei ihrer thermischen Zersetzung

Die Gegenüberstellung der Gewichts- und Volumen-Prozente zeigt, daß die thermische Zersetzung der Huminsäure unter Luftabschluß im Vergleich zur Restkohle stärker an der Bildung von Gasbestandteilen mit größerer Dichte beteiligt ist.

Die Ausgangskohle zeigt den in Abb. 15 dargestellten Entgasungsverlauf.

Vom gesamten Gasgewicht entfallen

58,9 %	auf CO ₂
20,5 %	auf CO
2,5 %	auf H ₂
11,7 %	auf CH ₄
6,4 %	auf C _n H _m + Rest.

CO_2 und CO stellen also vom Gewicht her die überragenden Gasbestandteile dar, während bei der volumenmäßigen Betrachtung CO_2 mit 32 Vol.%, CO mit 18,0 %, H_2 mit 30 % und CH_4 mit 17 % beteiligt sind.

Gemäß Abb. 16 setzt der Entgasungsvorgang bei ca. 300 °C mit Abspaltung von CO_2 ein, es folgen CO und CH_4 bei ca. 350 °C. Bei 600 °C liegen die Gasbestandteile in etwa gleichen Konzentrationen vor, darüber hinaus spielt H_2 die dominierende Rolle.

Die Veränderung der Gasdichte als Funktion der Entgasungstemperatur zeigt Abb. 17 mit fallender Tendenz von 2,0 kg/Nm^3 nach 1,05 kg/Nm^3 . Der Gasheizwert (Abb. 18) erreicht oberhalb der Schwelzone mit ca. 3.625 kcal/Nm^3 den Maximalwert und bleibt praktisch bis zum Ende des Verkokungsvorganges unverändert. Verglichen mit der Ausgangskohle liefert die thermische Zersetzung des Bitumens (Abb. 19) erheblich mehr CO (50,2 Gew.%). Dies geht zu Lasten der CO_2 - und CH_4 -Ausbeuten, die mit 40,6 bzw. 8,2 Gew.% vertreten sind; schwere Kohlenwasserstoffverbindungen fehlen vollständig.

Die Darstellung der Gaszusammensetzung des Gases bei der betrachteten Temperatur in Abb. 20 zeigt, daß auch hier bei 300 °C zunächst nur CO_2 vorhanden ist, bei 350 °C beginnt auch hier die CO -Bildung, die von 500 °C an ziemlich konstant bleibt; bei 350 °C setzen die CH_4 - bei 500 °C die H_2 -Entwicklung ein.

Die Gasdichte (Abb. 21) schwankt zwischen 2,0 und 1,09 kg/Nm^3 . Der Gasheizwert (oberhalb 600 °C) liegt bei ca. 3.000 kcal/Nm^3 - also niedriger als bei der Gesamtkohle.

Die Huminsäure (Abb. 22) liefert folgende Gaszusammensetzung:

CO_2	-	67,9 %
CO	-	22,9 %
CH_4	-	6,8 %
H_2	-	2,4 %
$\text{CnHm} + \text{Rest}$	-	nn.

Die Huminsäure trägt demnach maßgeblich zur CO_2 -Bildung bei und ist an der CH_4 -Entwicklung weniger stark beteiligt.

Die CO_2 -Entwicklung setzt bei niedrigen Temperaturen (250°C) ein und bleibt bis 350°C der einzige Gasbestandteil.

Hier setzen die CO - und CH_4 -Entbindungen ein, während die Wasserstoffentwicklung bei 500°C beginnt (Abb. 23).

Aufgrund des hohen CO_2 -Anteils liegt die Gasdichte hoch - $2,0 - 1,1 \text{ kg/Nm}^3$ - (Abb. 21). Die Restkohle liefert mit $59,4\%$ ebenfalls einen maßgeblichen Beitrag zur CO_2 -Entbindung; entsprechendes gilt für den CH_4 -Anteil, der $24,4 \text{ Gew.}\%$ ausmacht; CO ist unter-, H_2 überrepräsentiert (Abb. 24). Abb. 25 zeigt, daß CO_2 - CO - und CH_4 -Bildung bei 300°C und die H_2 -Entwicklung bei 350°C einsetzt.

Rekonstruiert man den Gasbildungsvorgang der Ausgangskohle aus dem Entgasungsverhalten der verschiedenen Stoffgruppen, so ergibt sich folgendes Bild:

Die bei der Ausgangskohle bei 250°C einsetzende Abspaltung von CO_2 stammt aus der Huminsäure; ab 300°C spalten auch das Bitumen und vor allen Dingen die Restkohle im zunehmenden Maße CO_2 ab; die Huminsäure spielt die dominierende Rolle hinsichtlich der CO_2 -Bildung.

Die bei 350°C einsetzende CO -Bildung stammt je zur Hälfte aus dem Bitumen und der Restkohle. CO -Bildung aus der Huminsäure, die auch hier die dominierende Rolle spielt, setzt nennenswert erst bei ca. 500°C - also verhältnismäßig spät - ein. In den unteren Temperaturbereich tragen also das Bitumen und die Restkohle maßgeblich zur CO -Bildung bei, wobei das Bitumen einen überproportional-hohen Beitrag leistet.

Die ebenfalls bei 350°C einsetzende CH_4 -Bildung ist der Restkohle zuzuordnen, die insgesamt einen großen Beitrag zur CH_4 -Entwicklung leistet. Bei 400°C liefern auch das Bitumen und die Huminsäure einen Beitrag zum CH_4 -Anteil.

Die Wasserstoffentwicklung setzt bei 400 °C ein und stammt aus der Restkohle.

Restkohle und Huminsäure leisten zur Wasserstoffbildung in etwa gleichwertige Beiträge, wobei die Freisetzung des Wasserstoffes der Huminsäure erst bei 550 °C einsetzt. Bei 650 °C wird erst eine nennenswerte Ausbeute erreicht. 50 % des Wasserstoffes aus Huminsäure wird erst oberhalb 700 °C abgespalten.

Die Restkohle liefert danach im Temperaturbereich 400 - 700 °C den entscheidenden Beitrag zur Wasserstoffentwicklung.

In Abb. 26 sind diese Zusammenhänge nocheinmal veranschaulicht.

6.0 Verteilung der Elemente auf die Extraktionsprodukte und -Rückstände sowie auf die einzelnen Verkokungsprodukte

6.1 Kohlenstoffbilanz

In der Ausgangskohle sind 676,6 kg/t Kohlenstoff (waf) enthalten. 7,3 % des Kohlenstoffes werden durch die Bitumenextraktion, 30,2 % durch die Huminsäureextraktion erfaßt, daß heißt, 30,16 % verbleiben in der Restkohle.

Der überwiegende C-Anteil des Bitumens (4,02 %) geht bei der Verkokung in den Teer, 0,76 % wandern ins Gas, 2,52 % bilden einen festen Entgasungsrückstand.

Demgegenüber gehen vom C-Gehalt der Huminsäure (30,2 %) nur 2,69 % in den Teer, 5,23 % ins Gas, während der überwiegende Anteil von 22,28 % zur Koksbildung beiträgt.

Ähnlich verhält sich die Restkohle. Vom C-Anteil in Höhe von 30,16 % tragen 20,85 % zur Koksbildung bei, während 4,81 % ins Gas übergehen. 4,5 % - also deutlich mehr als bei der Huminsäure - gehen in Teer über (Abb. 27).

6.2 Wasserstoffbilanz

Die Ausgangskohle enthält 4,52 % Wasserstoff. 0,83 % davon gehen in das Bitumen und der Rest je zur Hälfte in die Huminsäure (1,86 %) und in die Restkohle (1,83 %).

0,74 % des Wasserstoffanteils im Bitumen, also der übertragende Anteil, sind an der Teerausbeute beteiligt - 0,06 % gehen ins Gas - 0,01 % ins Schwelwasser und 0,02 % werden im Restflüchtigen-Anteil des Koks wiedergefunden.

Der Wasserstoffanteil der Huminsäuren (1,86 %) verteilt sich ziemlich gleichmäßig auf Koks (0,49 %), Gas (0,60 %) und Teer (0,54 %) - 0,23 % gehen ins Schwelwasser.

Die Restkohle zeigt ein davon abweichendes Verhalten; 1,01 % des Wasserstoffanteils tragen zur Gasbildung bei - insbesondere zur CH_4 -Bildung am Beginn der Schwelzone. 0,60 % gehen in den Teer, 0,05 % gehen ins Schwelwasser, 0,17 % verbleiben im Koks (Abb. 28).

6.3 Sauerstoff (Stickstoff)-Bilanz

Die Ausgangskohle enthält 27,14 % (O+N); davon gehen 1,31 % in das Bitumen, 14,35 % in die Huminsäure und etwas weniger - nämlich 11,48 % - verbleiben in der Restkohle.

Vom Sauerstoffanteil des Bitumens (1,31 %) geht der Hauptanteil (1,14 %) ins Gas und führt, dadurch bedingt, zu einer überproportional hohen CO-Bildung. Vom verbleibenden Rest gehen 0,09 % ins Schwelwasser, 0,03 % in den Teer, 0,05 % verbleiben im Koks.

Der überragende Sauerstoffanteil der Huminsäure (14,35 %) geht ebenfalls ins Gas und leistet hier den entscheidenden Beitrag zur CO_2 - und CO-Bildung.

Ein beachtlicher Anteil (1,87 %) geht auch ins Schwelwasser, 0,41 % gehen in den Teer und immerhin 2,37 % ist thermisch so stabil, daß er im Koks verbleibt.

Der Sauerstoffanteil der Restkohle (11,48 %) geht zu 6,09 % ins Gas und trägt hier maßgeblich insbesondere zur CO₂-Entwicklung bei. Ein weiterer bedeutender Anteil trägt mit 4,77 % zur Teerbildung bei, 0,45 % sind im Schwelwasser enthalten, 0,17 % im Koks (Abb. 29).

6.4 Schwefelbilanz

Von den 0,68 % S der Ausgangskohle gehen bei der stufenweisen Extraktion 0,03 % in das Bitumen; der Rest verteilt sich je zur Hälfte auf die Huminsäure (0,32 %) und die Restkohle (0,33 %).

Der Schwefelanteil des Bitumens geht mit 0,02 % in den Teer; 0,01 % verbleiben im Koks.

Vom "Huminsäure-Schwefel" geht die Hälfte in den Teer (0,16 %); der Rest verteilt sich wiederum je zur Hälfte auf Koks (0,09 %) und Gas (0,07 %).

Etwa das gleiche Verhalten zeigt der Schwefelanteil der Restkohle, der zu 0,19 % in den Teer, zu 0,05 % ins Gas und zu 0,09 % in den Koks geht (Abb. 30).

7.0 Analyse des Verkokungsvorganges auf der Grundlage der Untersuchungsergebnisse

Die thermische Zersetzung der Braunkohle unter Luftabschluß, die bei 220 - 270 °C mit der Freisetzung von Schwelwasser und CO₂ einsetzt, beginnt mit der thermischen Zersetzung der Huminsäure, wie die Ausführungen gezeigt haben.

Oberhalb 270 °C beginnt die Teerentbindung, gekoppelt mit einer verstärkten CO₂-Entwicklung, begleitet von der bei dieser Temperatur einsetzenden Bildung von CO

und CH_4 sowie einer weiteren Bildung von Schwelwasser. Die Teerentbindungsphase wird eingeleitet durch die Teerbildung aus Bitumen, wobei als zusätzliche Spaltprodukte CO , CO_2 entstehen.

Diese Phase der Teerbildung, die im Temperaturbereich $400 - 500^\circ\text{C}$ die lebhafteste Entwicklung zeigt, wird von der Teerbildung aus Huminsäure überlagert, die praktisch die andere Hälfte der Teerausbeute liefert; auch hier sind CO_2 und CO die charakteristischen gasförmigen zusätzlichen Spaltprodukte.

Die Restkohle liefert die Hauptmenge des Schwelwassers. Dieser Vorgang schließt an die Schwelwasserbildung aus Huminsäure bei 300°C an und setzt sich relativ kontinuierlich bis ca. 650°C fort. Im Gegensatz zum Bitumen und der Huminsäure werden hierbei neben CO_2 und CO auch CH_4 und H_2 frei.

Die Wasserstoffentwicklung aus Bitumen und insbesondere aus Huminsäure setzt i. W. erst nach Beendigung der Teer- und Schwelwasserentwicklung bei Temperaturen um 650°C ein, wobei von der Huminsäure weiterhin CO_2 freigesetzt wird.

Huminsäure und Restkohle sind zu gleichen Teilen am Kohlenstoffgehalt der Ausgangskohle beteiligt und tragen etwa zu gleichen Teilen zur Koksbildung bei.

Der verbleibende Restkohlenstoff geht bei der Huminsäure zu $2/3$ ins Gas und zu $1/3$ in den Teer, während er sich bei der Restkohle zu gleichen Teilen auf Teer und Gas verteilt.

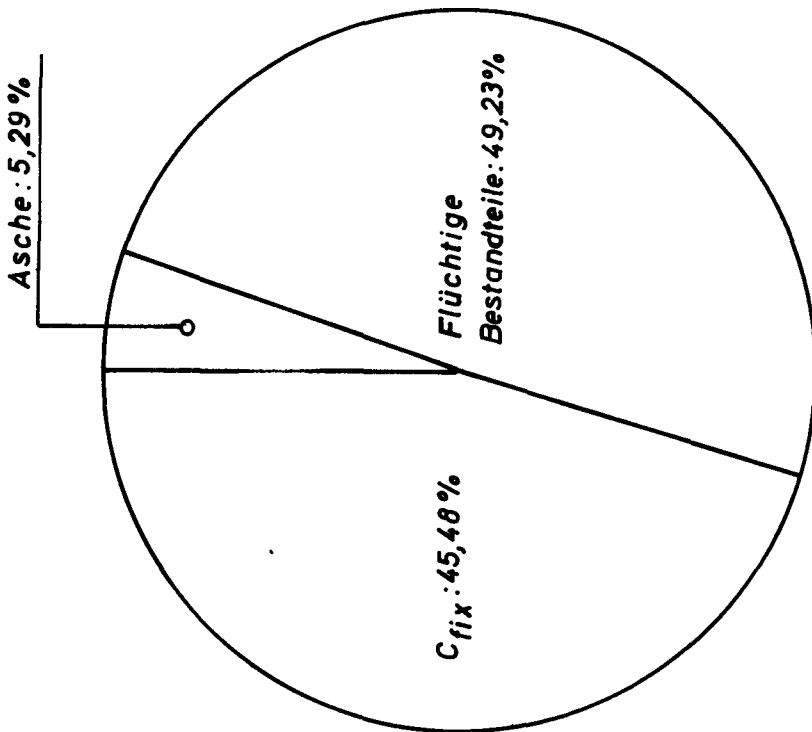
Auch am Wasserstoffanteil sind Huminsäure und Restkohle zu gleichen Teilen beteiligt.

Hier gehen bei der Huminsäure der Wasserstoffanteil je zur Hälfte in Teer und Gas, während die Restkohle ihren Wasserstoffanteil zu $2/3$ ins Gas abgibt und zu $1/3$ in den Teer.

Die Huminsäure ist naturgemäß sauerstoffreicher als die Restkohle. Während der Huminsäure-Sauerstoff überwiegend ins Gas geht und hier bevorzugt zur CO_2 -Bildung beiträgt, geht der Restkohle-Sauerstoff bevorzugt ins Schwelwasser.

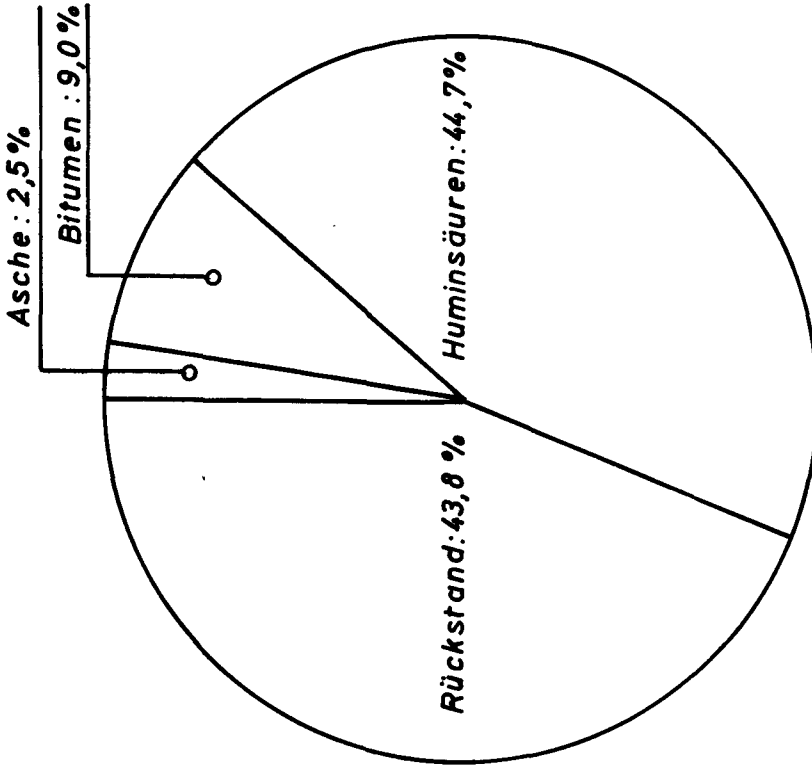
Literatur-Nachweis

- (1) Kurtz, R.:
Chemisch-physikalische Aspekte der Braunkohlenverkokung
Braunkohle, Heft 6, Juni 1974, S. 163 - 172
- (2) Versuchsvorschrift des Kohlen-Instituts der Serbischen
Akademie der Wissenschaften (Belgrad) und des Laboratoriums
für Kohlen- und Erdölchemie (Rotterdam)
- (3) Lissner-Thau:
Die Chemie der Braunkohle, Band II, VEB Wilh. Knapp-
Verlag, Halle 1953, S. 531 - 532
- (4) Freiburger Forschungsheft A 28, 1954, S. 5 - 6
- (5) Stach, H.:
Beiträge zur Kenntnis der Konstitution der natürlichen
Huminsäuren aus Braunkohle nach ihrer chemischen und phy-
sikalischen Änderung bei der Inkohlung
Braunkohlenarchiv, Heft 40
- (6) Fuchs, W.:
Zur Kenntnis der Huminsäuren
Kolloid-Zeitschrift 49 (1929)
- (7) Fuch, W.:
Über die Fortschritte in der Chemie der Huminsäure
und der Kohle
Zeitschrift angewandte Chemie 41, S. 851 (1928)
- (8) Blum, J.L.:
Die Rolle der Huminsäuren bei der Brikettierung bri-
kettierfähiger Braunkohle
Braunkohle, Band 30 (1930/31), S. 853 - 860
- (9) Sommer, G.:
Zur Bestimmung der Huminsäuren in Badetorfen
Zeitschrift für analytische Chemie
Band 176 (1960), S. 347 - 355



Stoffbilanz der Einsatzkohle
(wasserfrei)

Abb. 1



Stoffbilanz der Extraktionsprodukte
aus der Einsatzkohle (wasserfrei)

Abb. 3

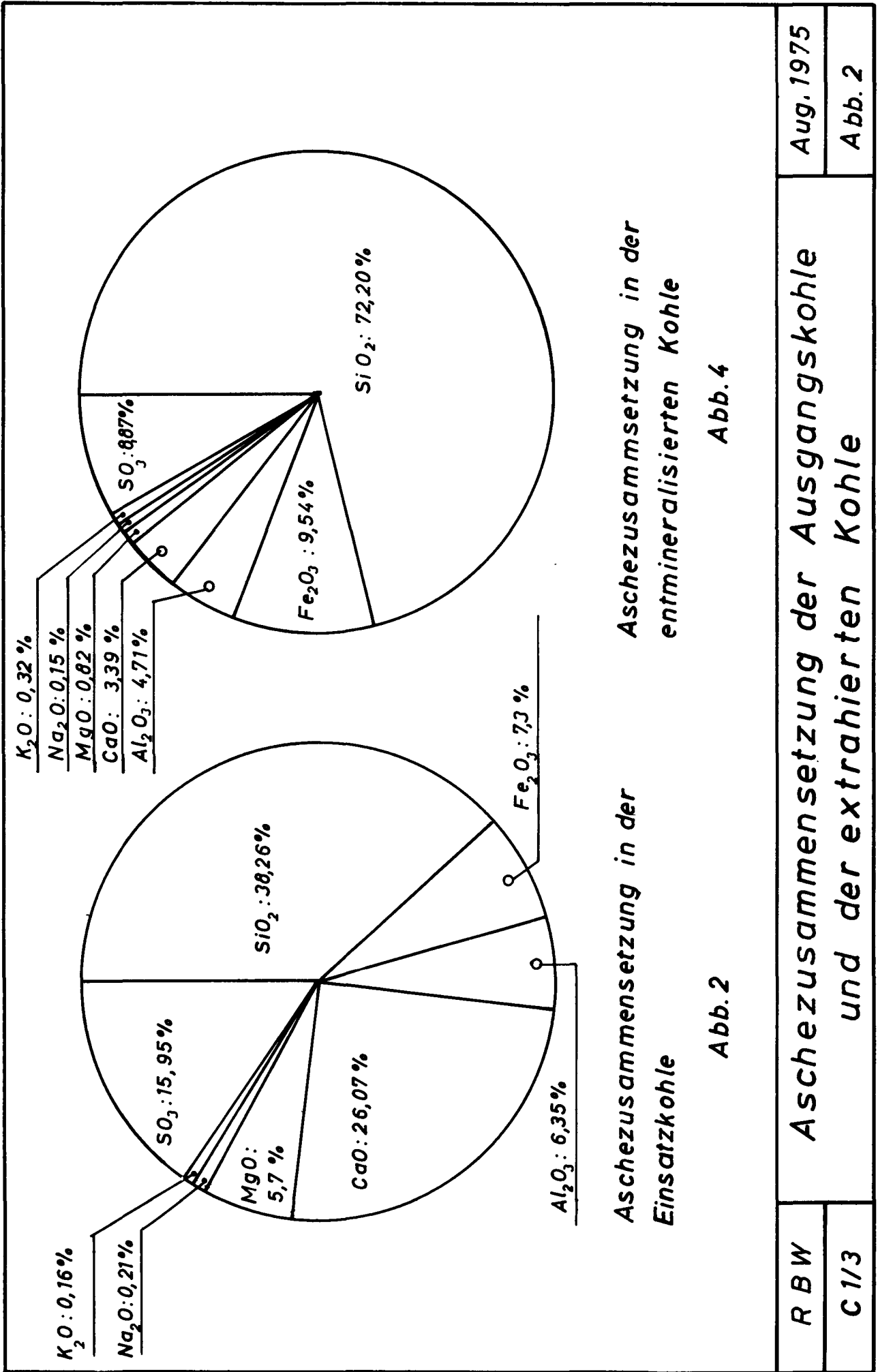
R B W

C 1 / 3

Stoffbilanz der Einsatzkohle und der
extrahierten Kohle

Aug. 1975

Abb. 1



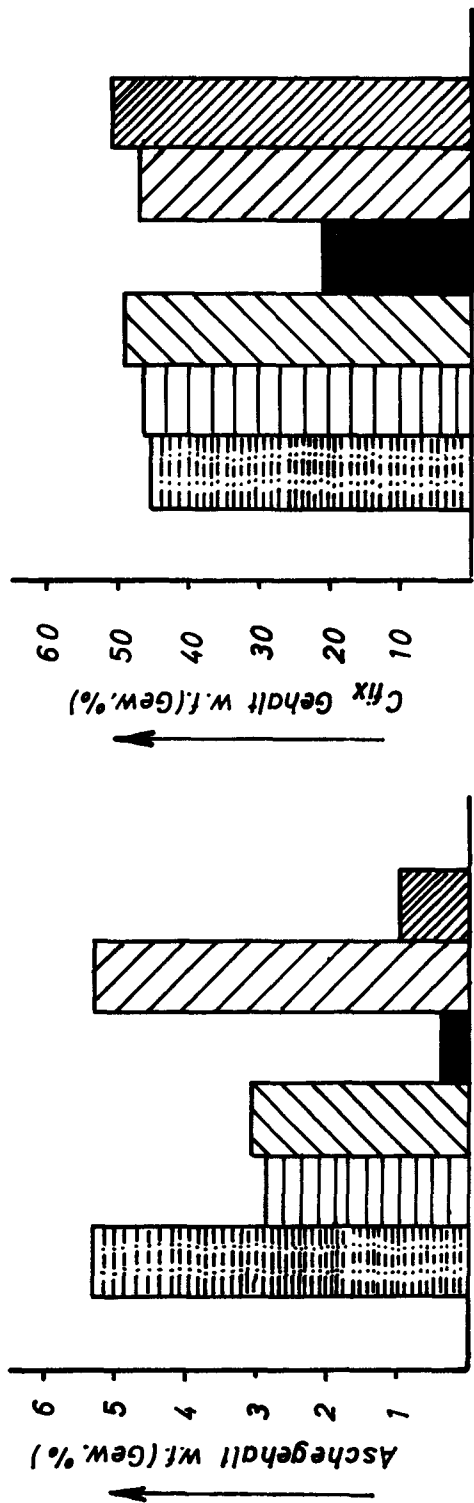
Aschezusammensetzung in der Einsatzkohle Aschezusammensetzung in der entmineralisierten Kohle

Abb. 2 Abb. 4

R B W
C 1/3

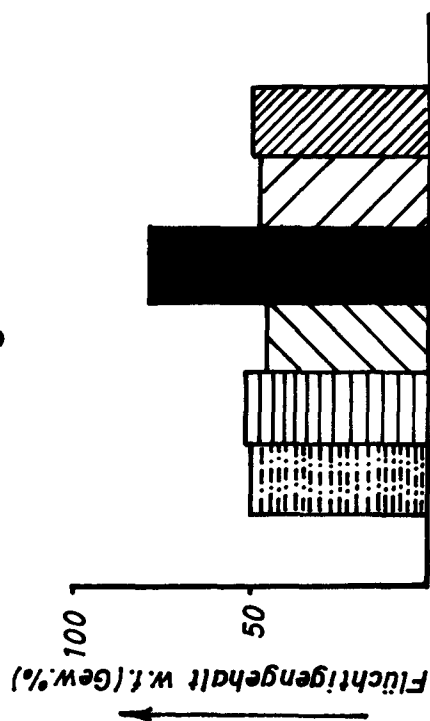
Aschezusammensetzung der Ausgangskohle
und der extrahierten Kohle

Aug. 1975
Abb. 2









Aschegehalt

Cfix Gehalt



Flüchtigengehalt

-  Ausgangskohle
-  Entmineralisierte Kohle
-  Chem. entaschte u. entbituminerte Kohle
-  Bitumen
-  Entmineral., entbitum. u. enthuminierte Kohle
-  Huminsäuren

R B W

C 1/3

Aufteilung der Braunkohle und deren Extraktionsprodukte in C-fix, Flüchtige u. Asche. (Bez.w.f)

Aug. 1975

Abb. 3

Ausgangskohle $\hat{=}$ Entmineralisierte Kohle				Σ
67,66 g	4,52 g	0,68 g	27,14 g	100 g
C	H	S	O+N	100%

Bitumen				Σ
7,30 g	0,83 g	0,03 g	1,31 g	9,47 g
C	H	S	O+N	
77,11%	8,77%	0,30%	13,82%	100%

Entbituminierte Kohle				Σ
60,36 g	3,69 g	0,65 g	25,83 g	90,53 g
C	H	S	O+N	
66,67%	4,08%	0,72%	28,53%	100%

Huminsäure				Σ
30,20 g	1,86 g	0,32 g	14,35 g	46,73 g
C	H	S	O+N	
64,63 g	3,97 g	0,69 g	30,71 g	100%

Enthuminierte Kohle				Σ
30,16 g	1,83 g	0,33 g	11,48 g	43,80 g
C	H	S	O+N	
68,87 g	4,17 g	0,76 g	26,20 g	100%

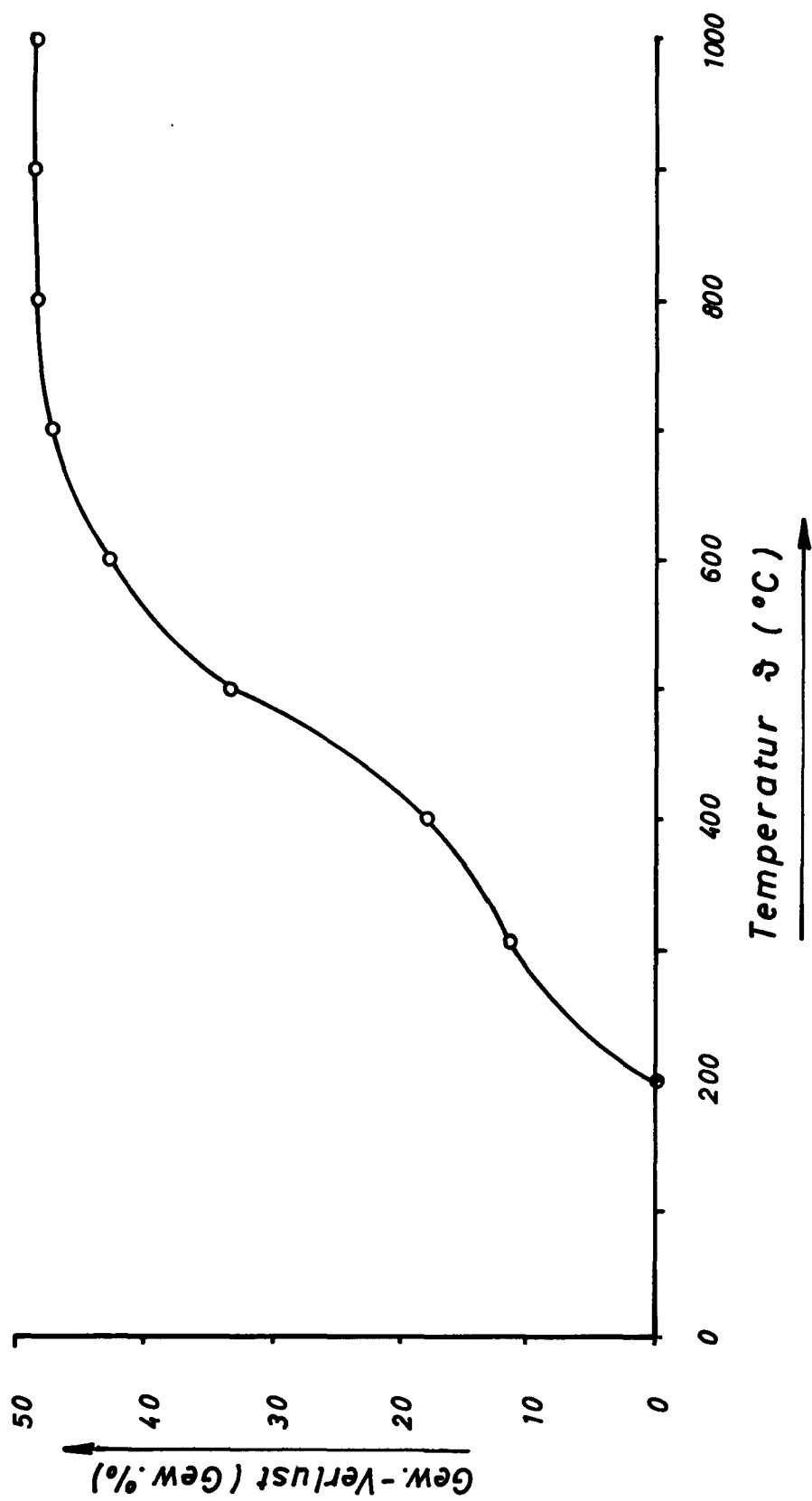
Elementenbilanz bei der Extraktion von
Braunkohle

R BW

C 1/3

Aug. 1975

Abb. 4



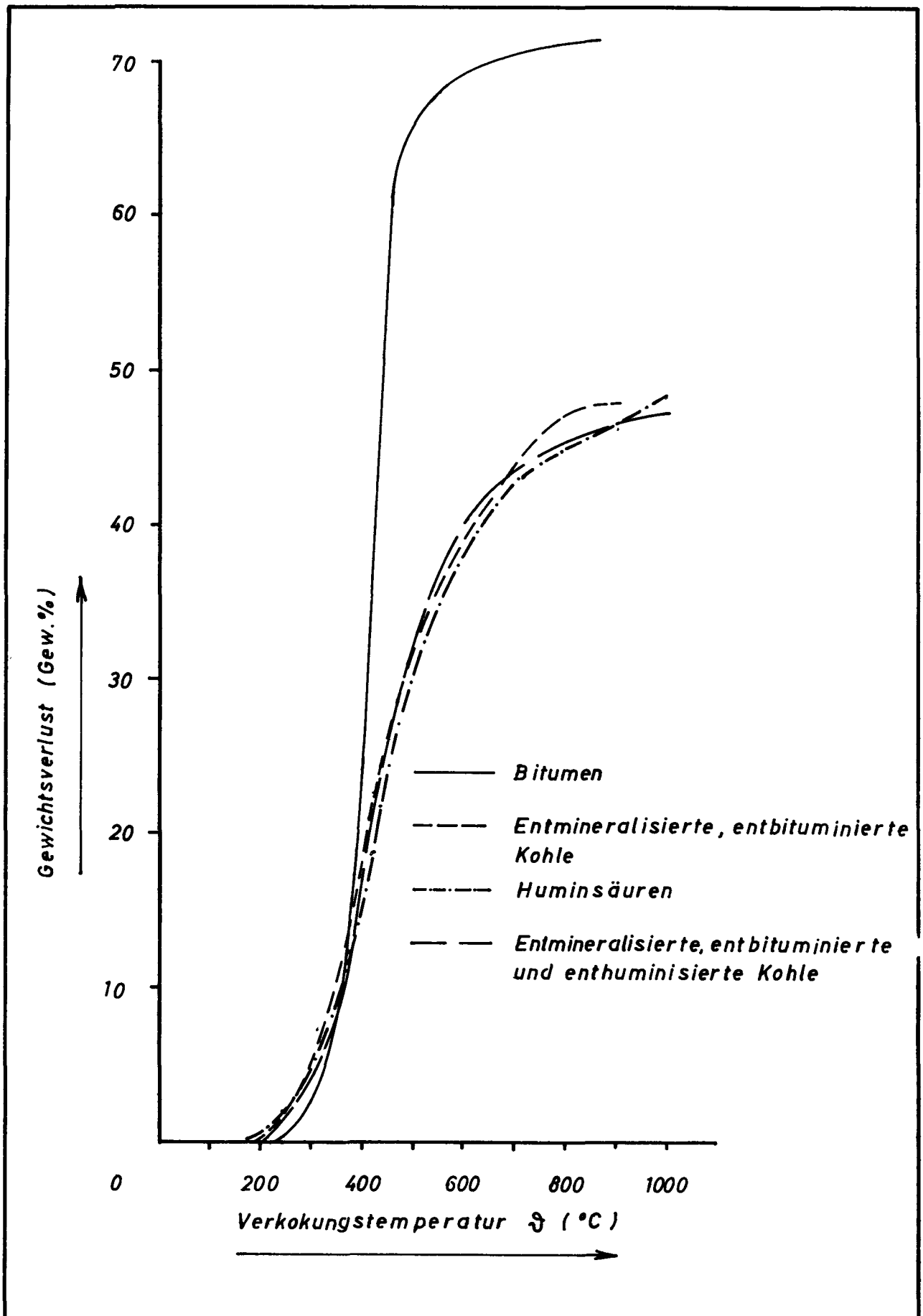
R B W

C 1/3

Gewichtsverlust der Ausgangskohle als Funktion
der Verkockungstemperatur (Bezug w.f.)

Aug. 1975

Abb. 5



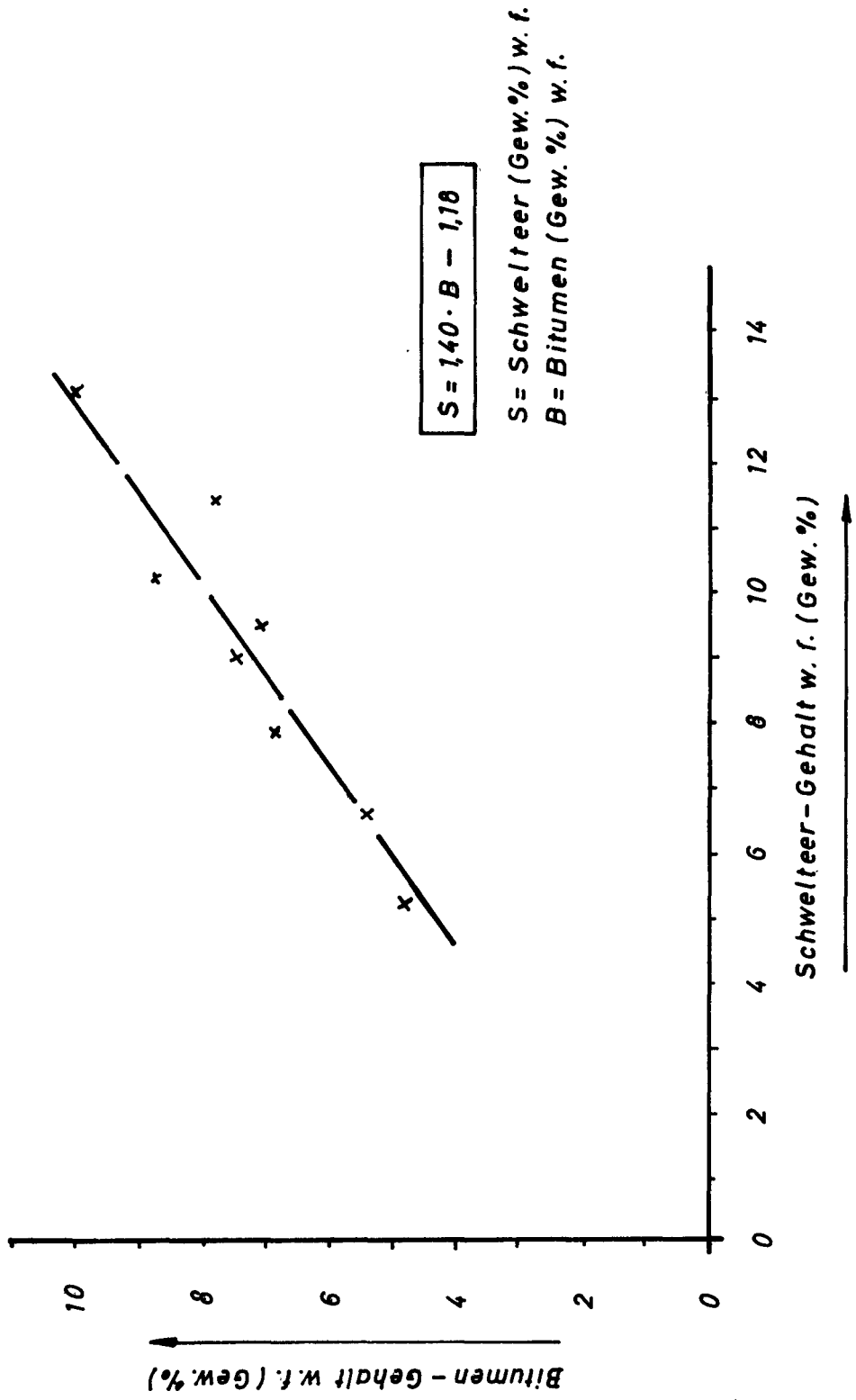
R B W

Gewichtsverlust der Extraktions-
produkte bei der Verkokung

Aug. 1975

C 1/3

Abb. 6

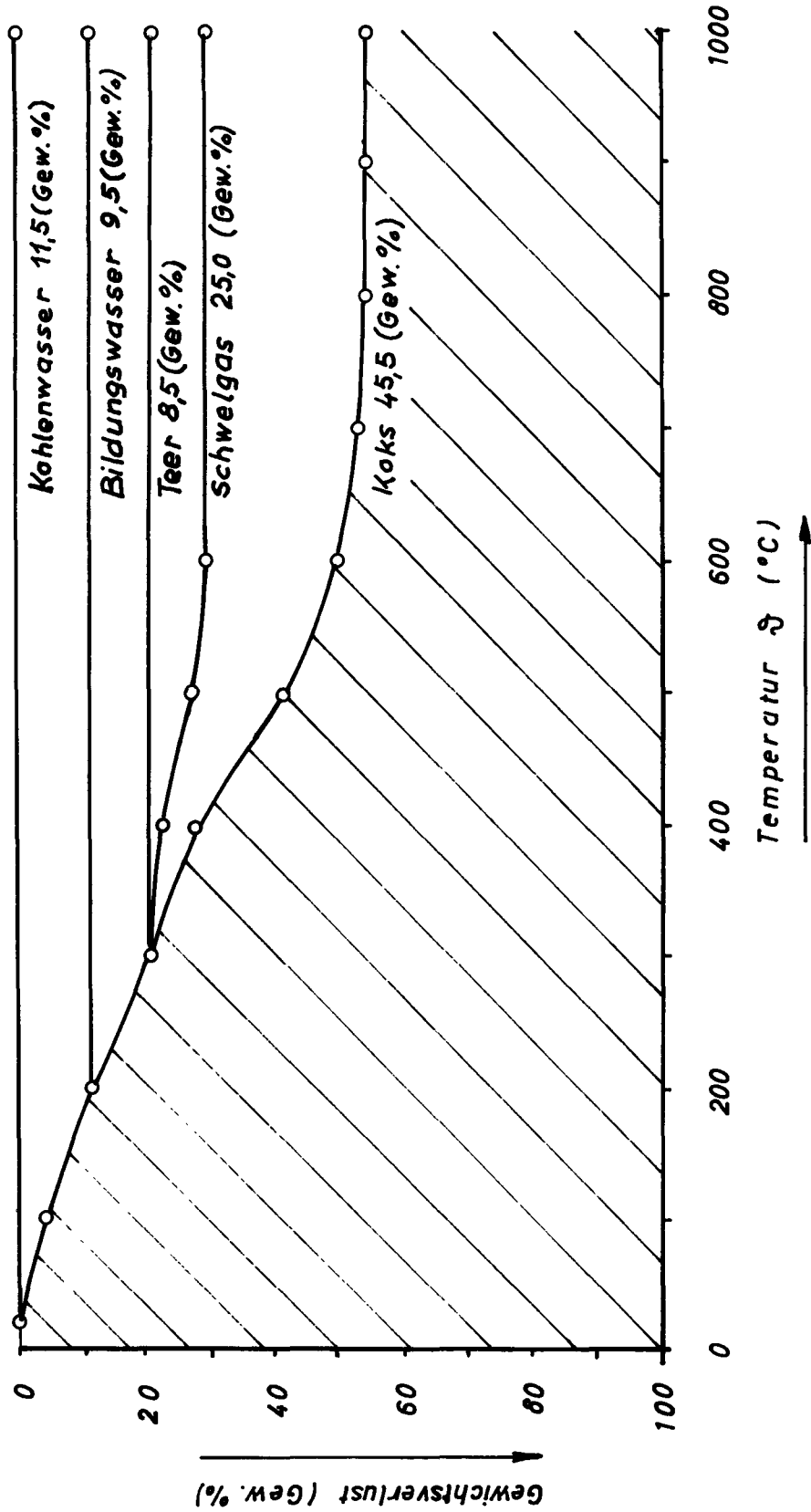


R B W
C 1/3

Bitumengehalt als Funktion des Schwelteergehaltes

Aug. 1975

Abb. 7



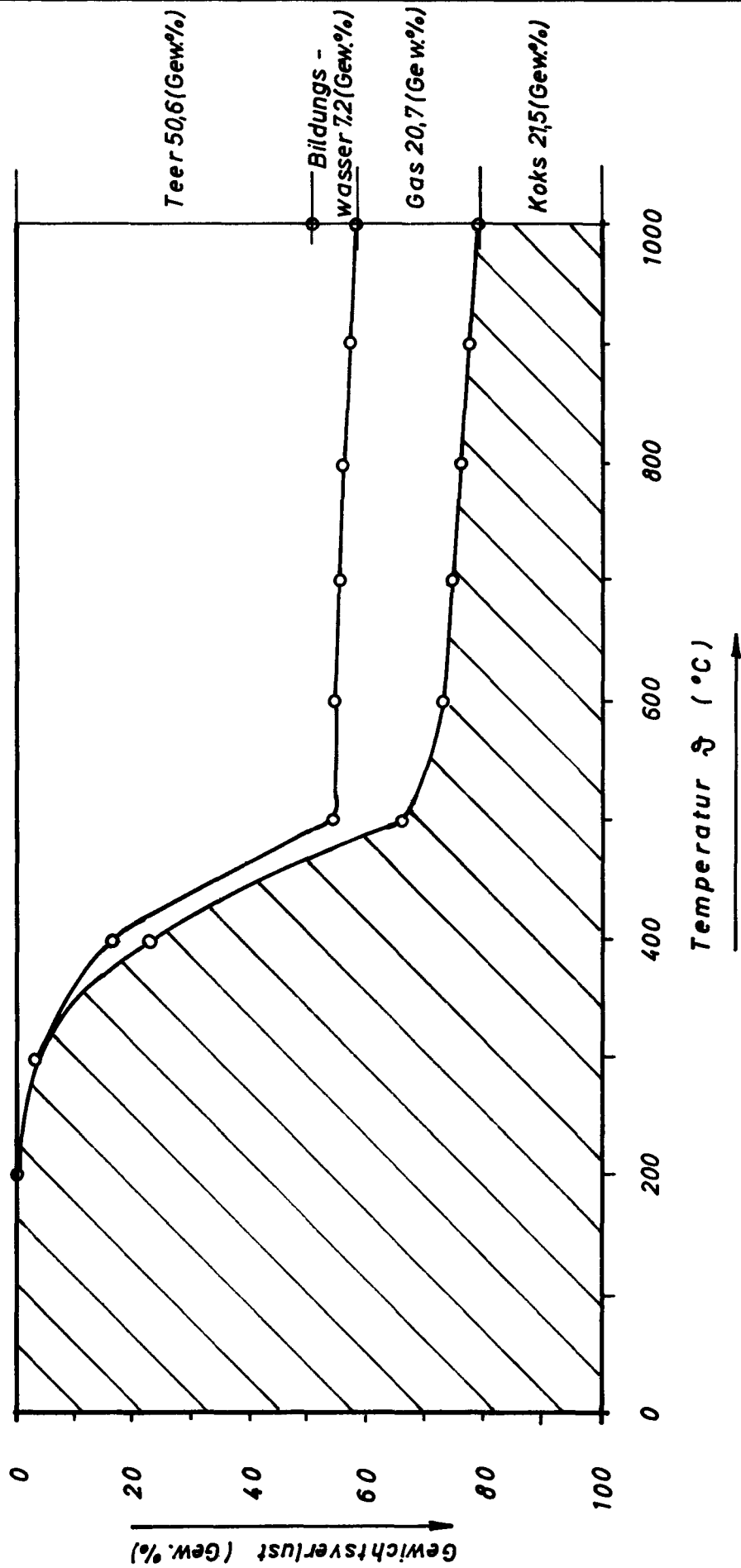
R BW

C 1/3

Gewichtsverlustkurve bei der Verkokung von Braunkohlenbriketts

Aug. 1975

Abb. 8



R B W

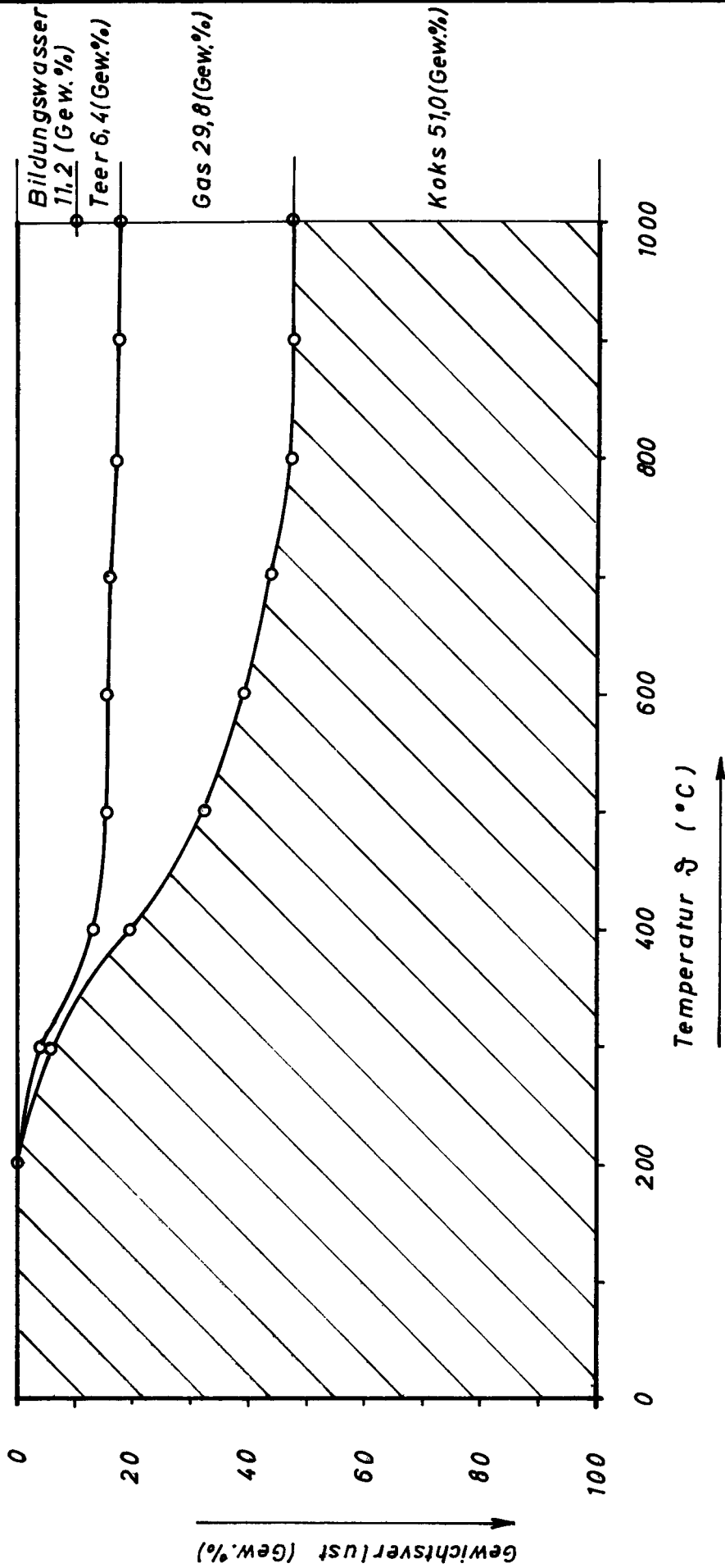
C 1 / 3

Gewichtsverlustkurve von Bitumen als Funktion der

Verkokungstemperatur. Bezug: w. f.

Aug. 1975

Abb. 9



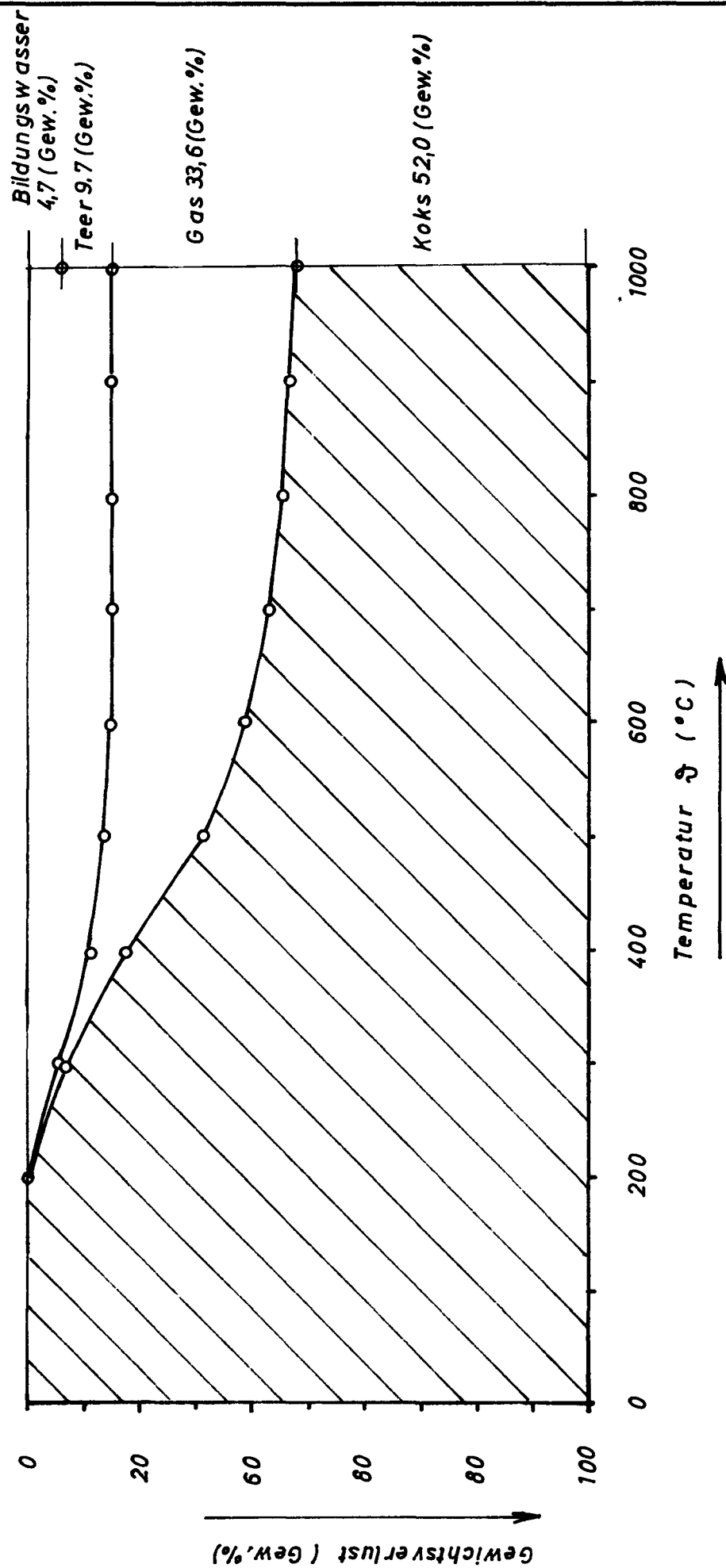
Aug.1975

Abb.10

Gewichtsverlust-Kurve von entmineralisierter und entbituminierter Kohle. Bezug: w. f.

R BW

C 1/3



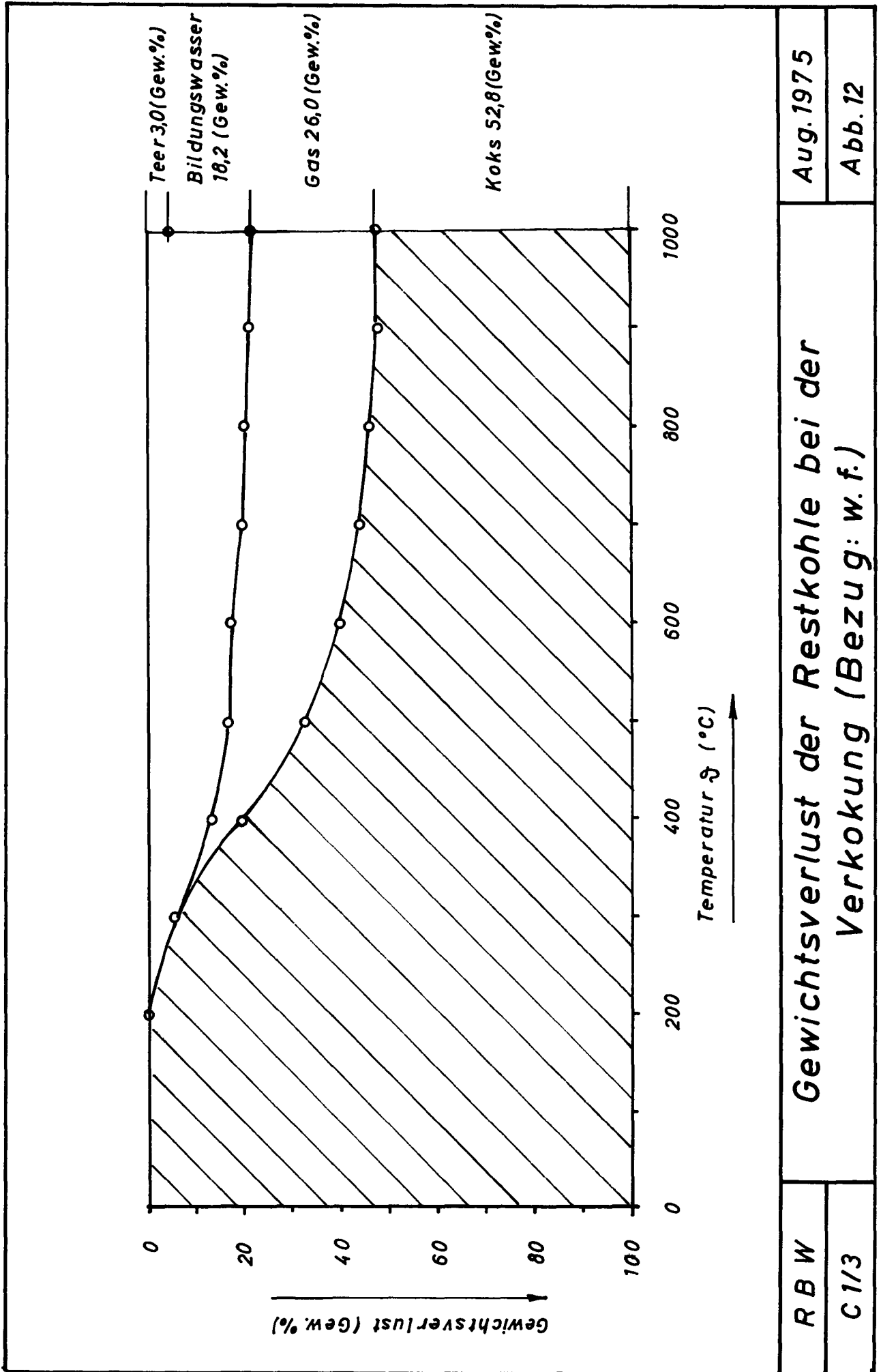
Gewichtsverlust von Huminsäure als Funktion der Temperatur (Bezug:w.f.f.)

Aug. 1975

Abb. 11

R B W

C 1/3

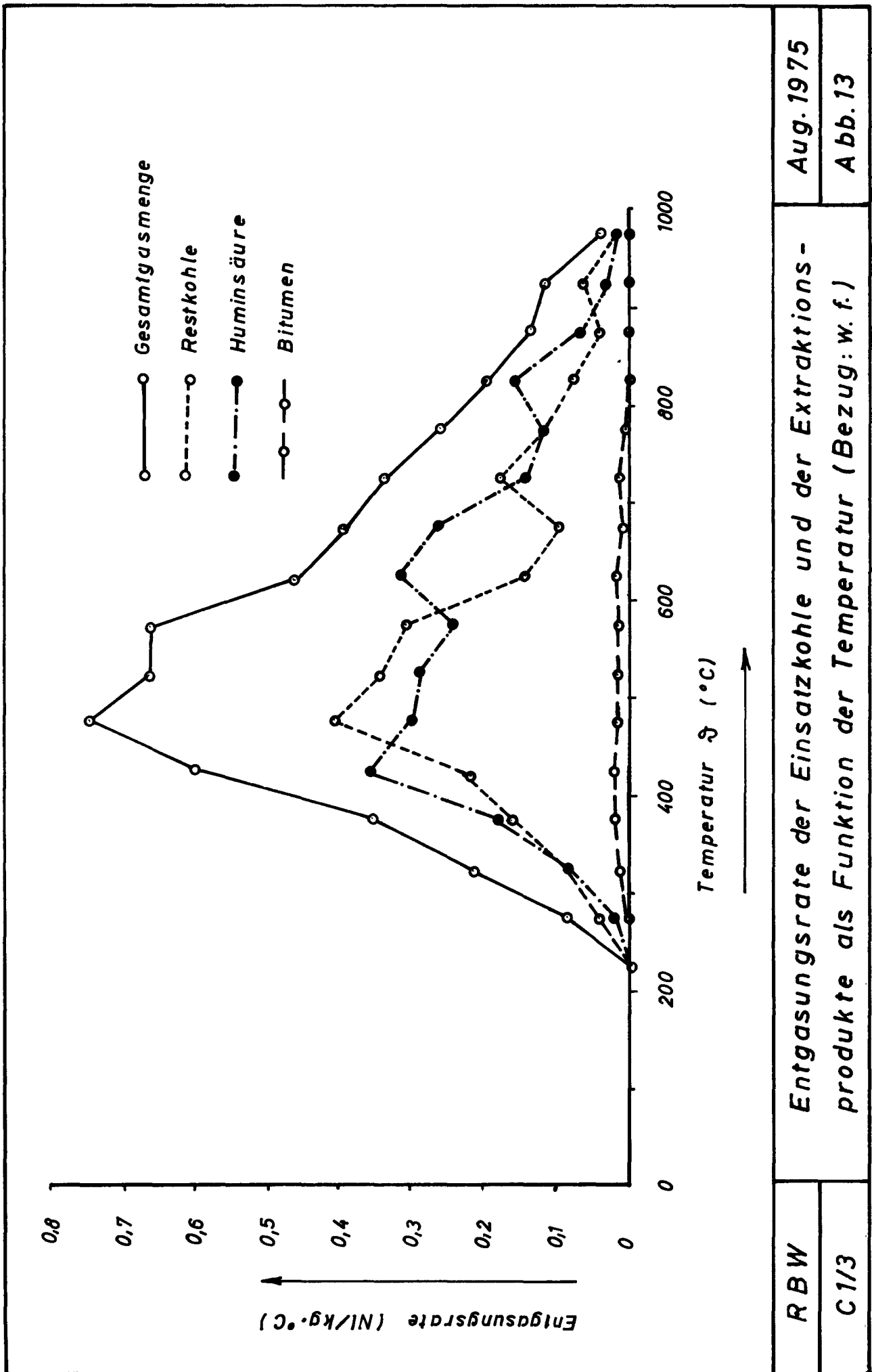


R B W
C 1/3

Gewichtsverlust der Restkohle bei der
Verkokung (Bezug: w. f.)

Aug. 1975

Abb. 12



RBW

C1/3

Entgasungsrate der Einsatzkohle und der Extraktions-
produkte als Funktion der Temperatur (Bezug: w. f.)

Aug. 1975

Abb. 13

	Bitumen	Huminsäure	Restkohle	Ausgangs- kohle
Extraktionsanteile (Gew.%)	9,5	46,7	43,8	100,0
Bildungswasser (Gew.%)	0,6	2,2	8,5	11,3
Teer	4,9	4,5	0,7	10,1
Gas	2,0	15,7	11,8	29,5
Koks	2,0	24,3	22,8	49,1

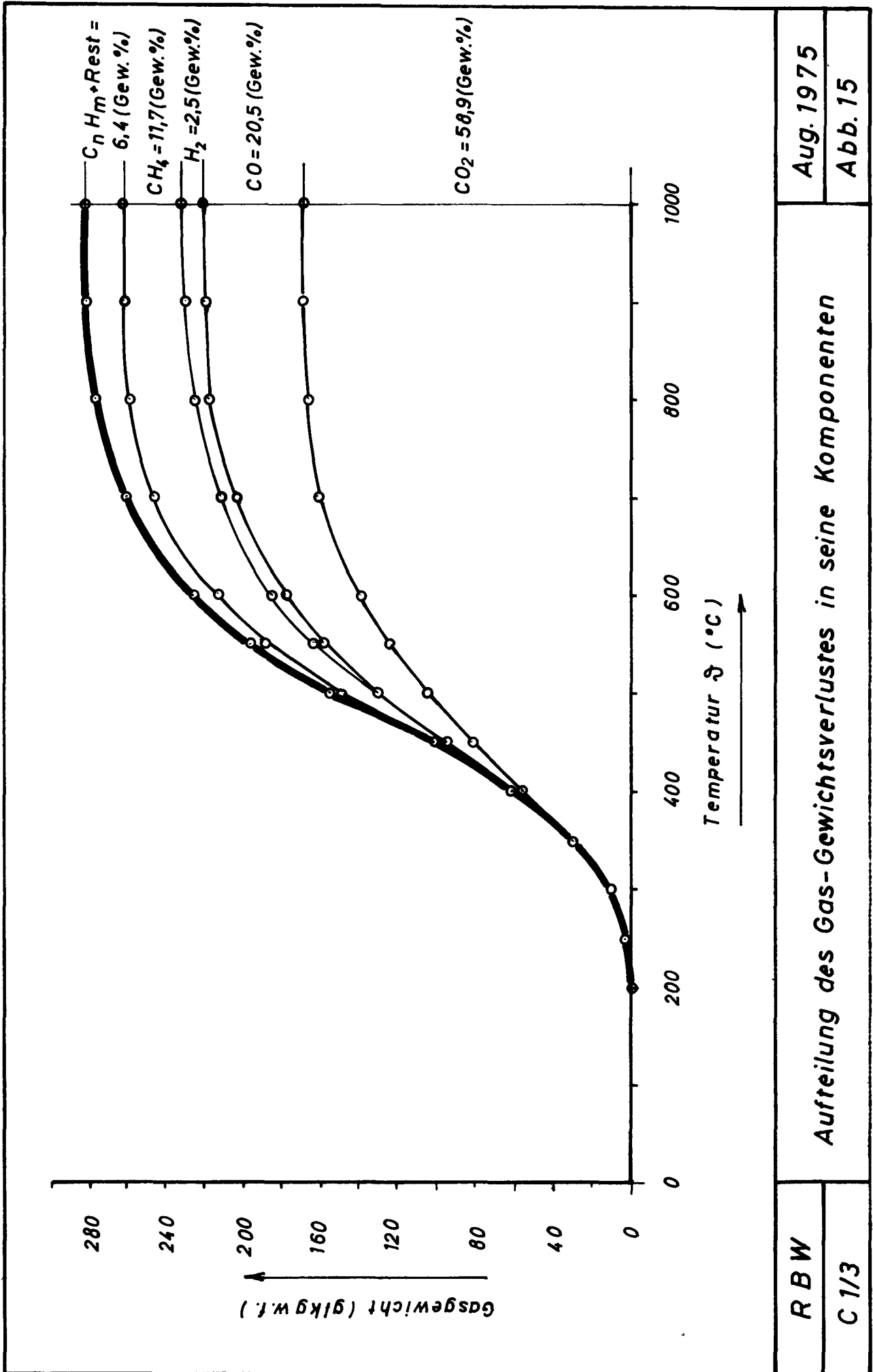
R BW

C 1/3

Aufteilung der Einsatzkohle und der Extraktions-
produkte in die Verkokungsprodukte (Bezug: w. f.)

Aug. 1975

Abb. 14



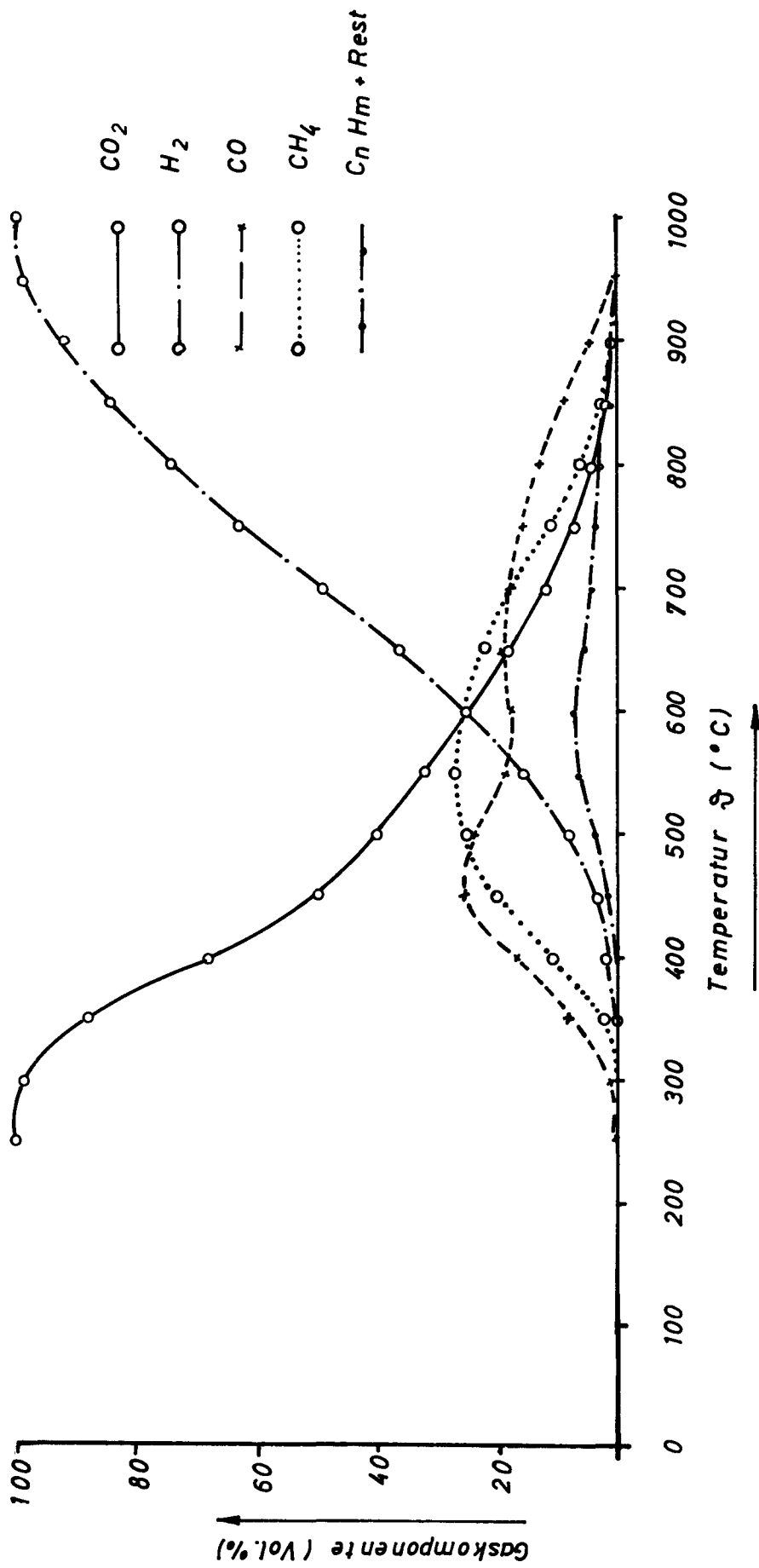
R B W

C 1/3

Aufteilung des Gas-Gewichtsverlustes in seine Komponenten

Aug. 1975

Abb. 15



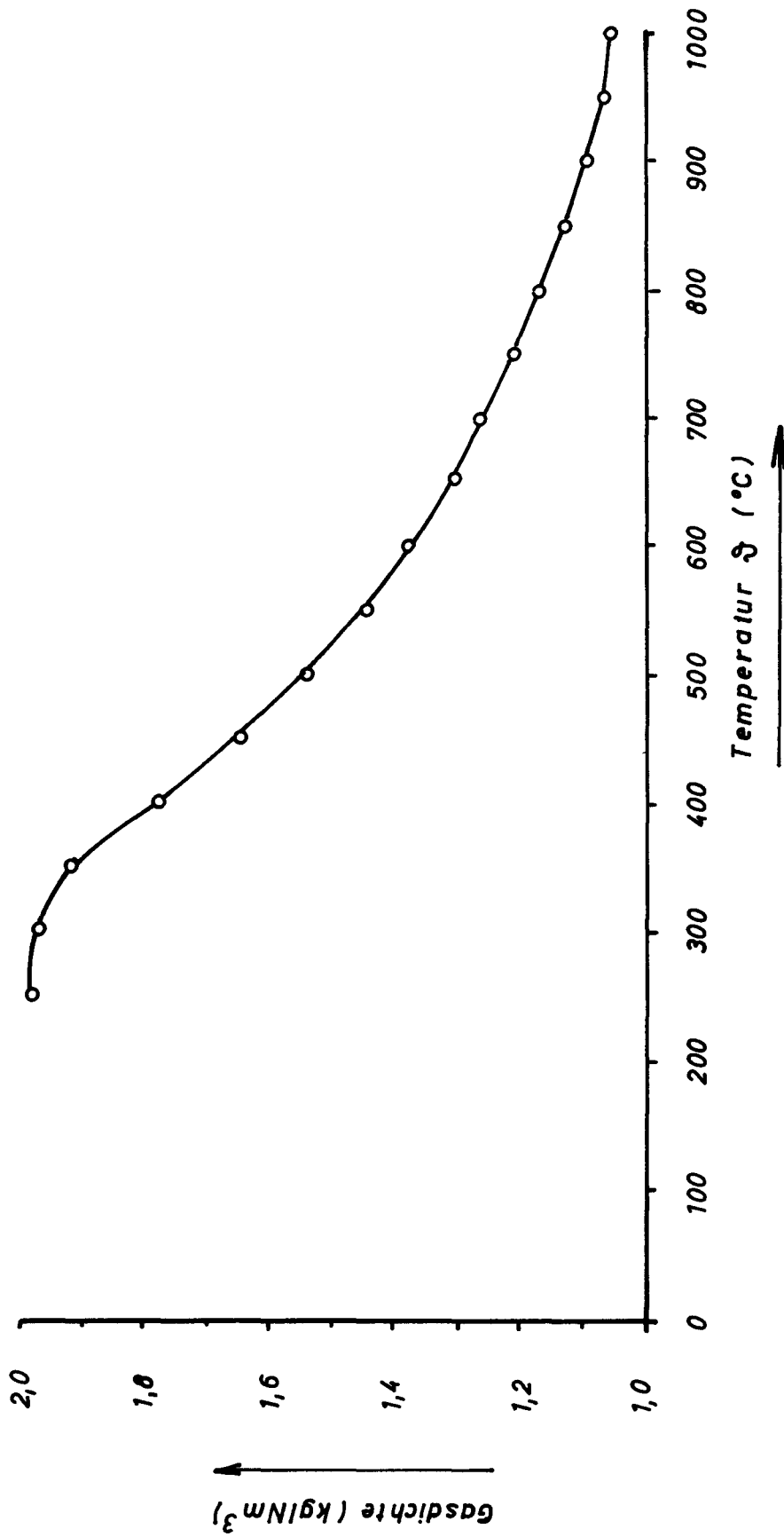
Gaszusammensetzung als Funktion der Entgasungstemperatur bei der Verkokung von Braunkohlenbriketts

Aug. 1975

Abb. 16

R B W

C 1/3



R B W

C 1 / 3

Gasdichte als Funktion der Verkokungsendtemperatur

Aug. 1975

Abb. 17

C 1/3

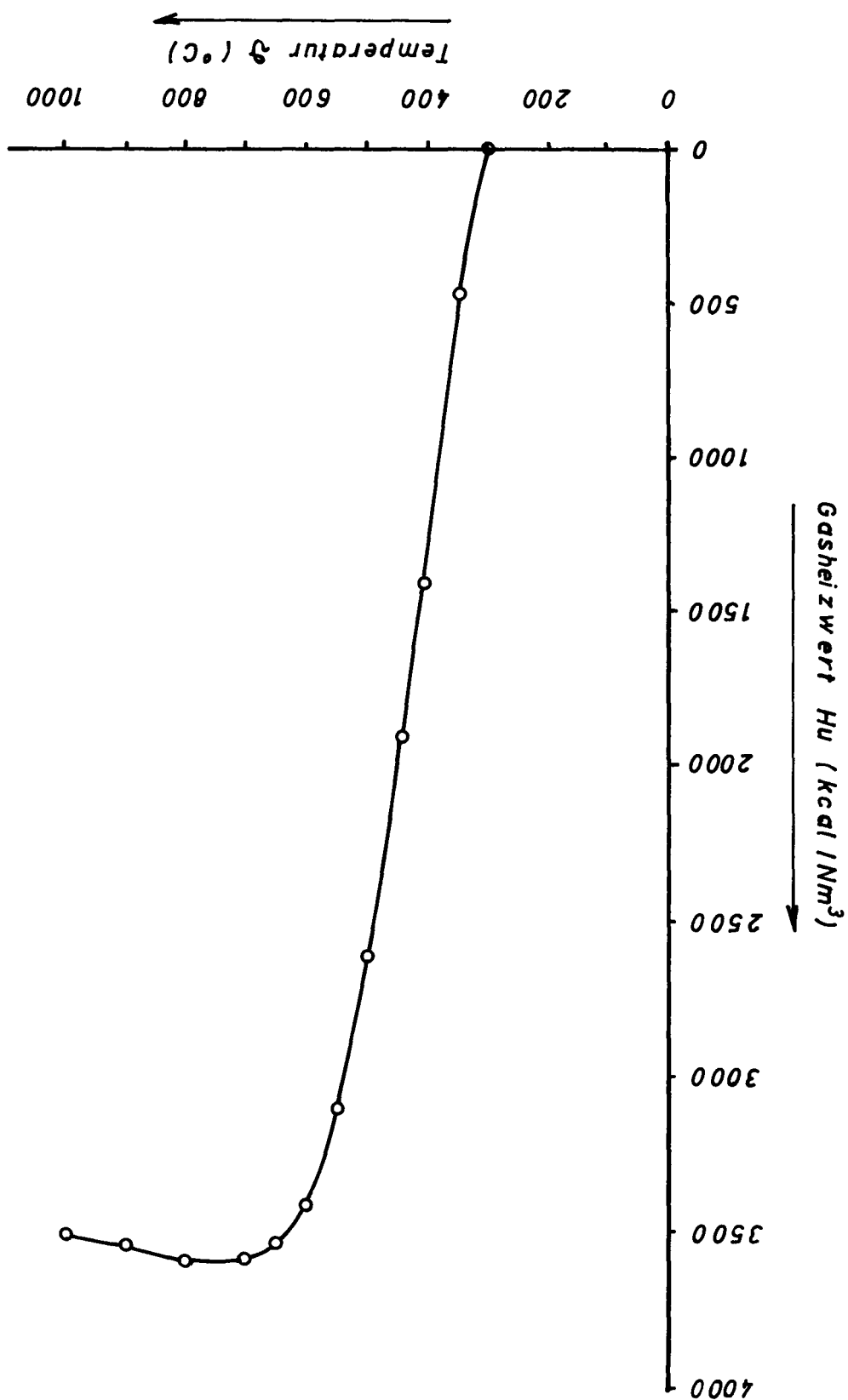
R B W

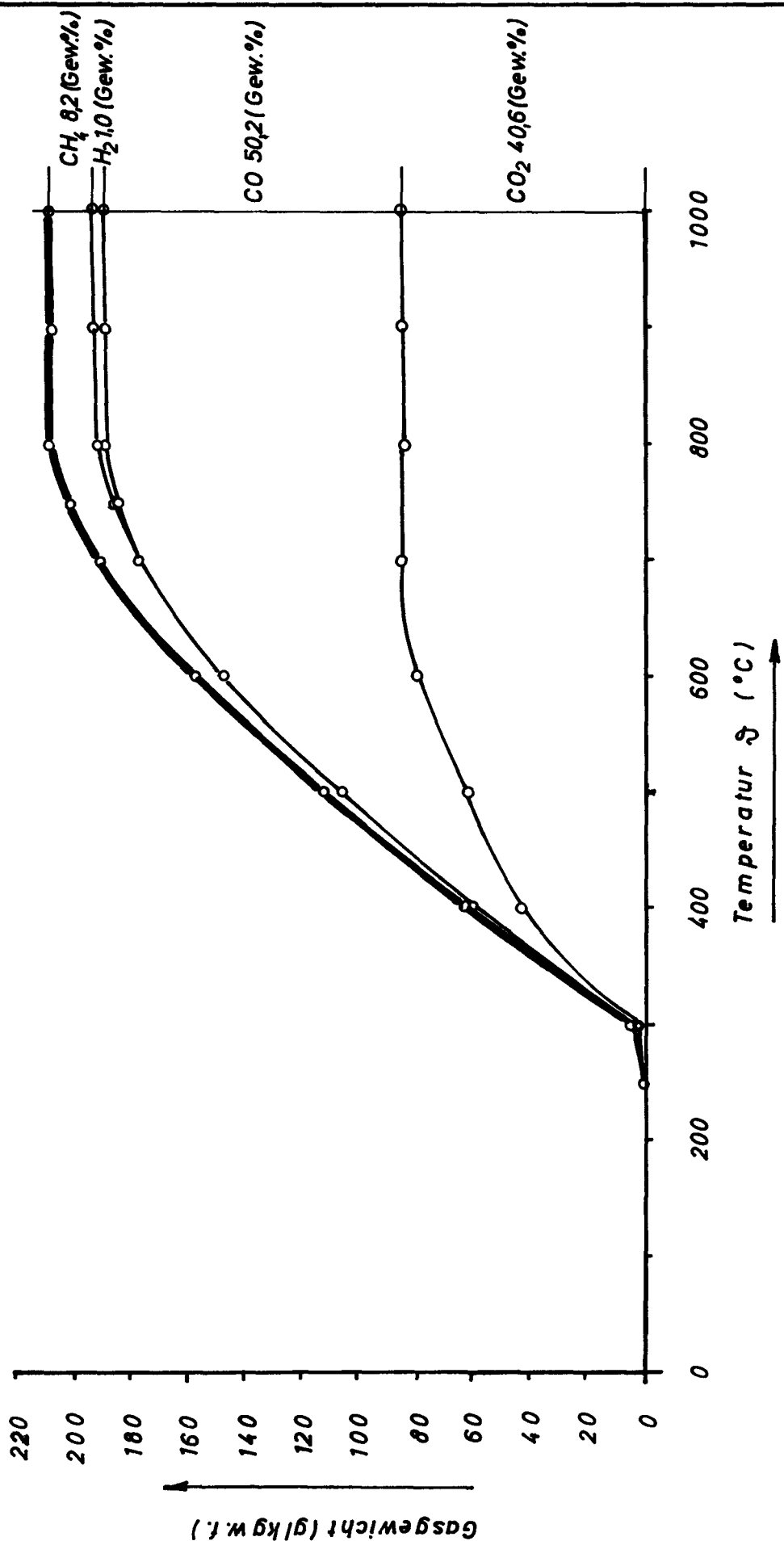
kokungsendtemperatur

Gasheizwert als Funktion der Ver-

Abb. 18

Aug. 1975





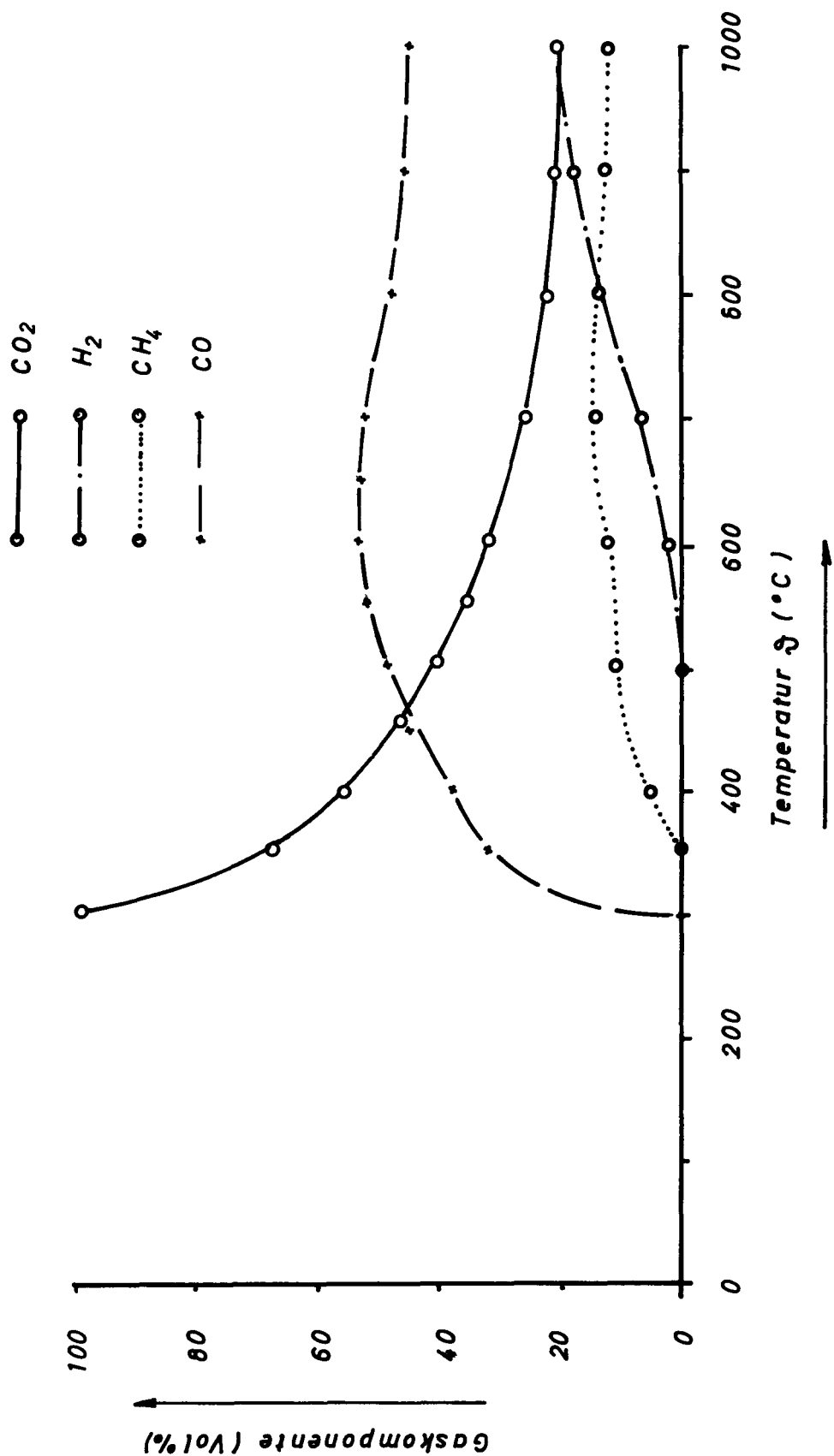
**Gaszusammensetzung bei der Verkockung
von Bitumen. Gesammeltes Gas. (Bez.w.f.)**

Aug. 1975

Abb. 19

R BW

C 1/3



Aug. 1975

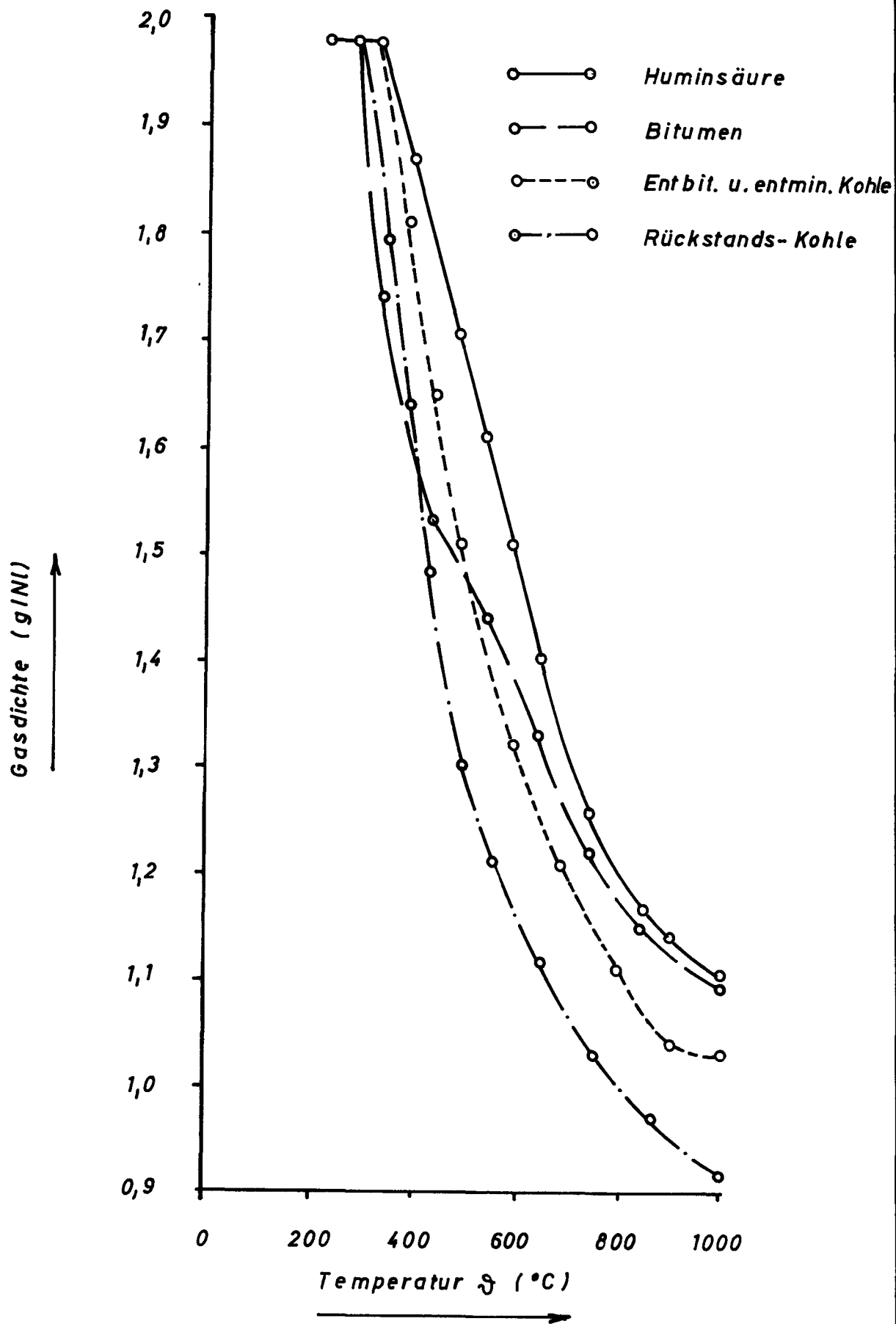
Abb. 20

Gaszusammensetzung bei der Verkokung von Bitumen

R B W

C 1/3

551



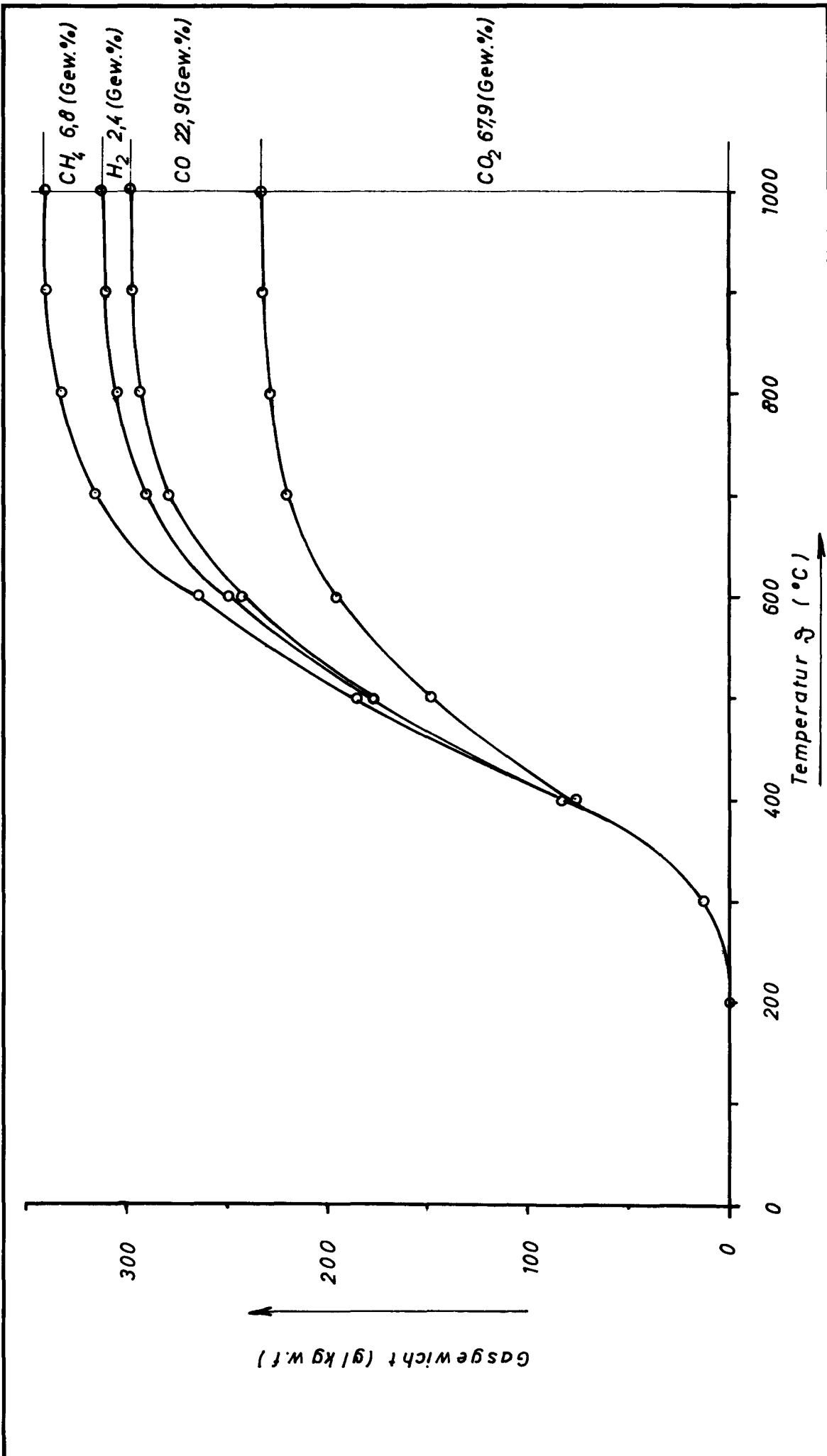
RBW

C1/3

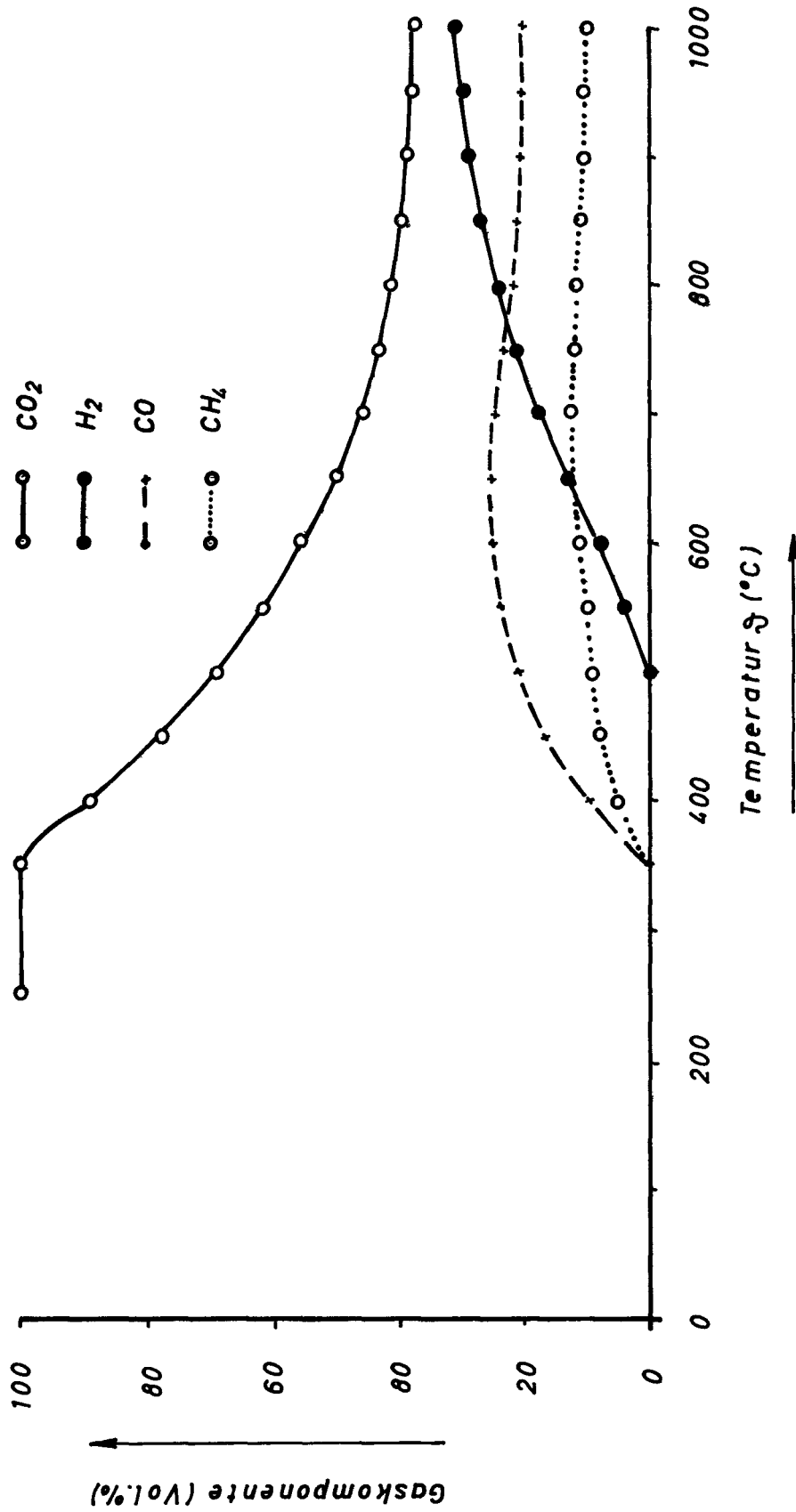
Gasdichte der Extraktionsprodukte

Aug. 1975

Abb. 21



R B W C 1/3	Gaszusammensetzung bei der Verkokung von Bitumen. (Gesammeltes Gas)	
	Aug. 1975	Abb. 22



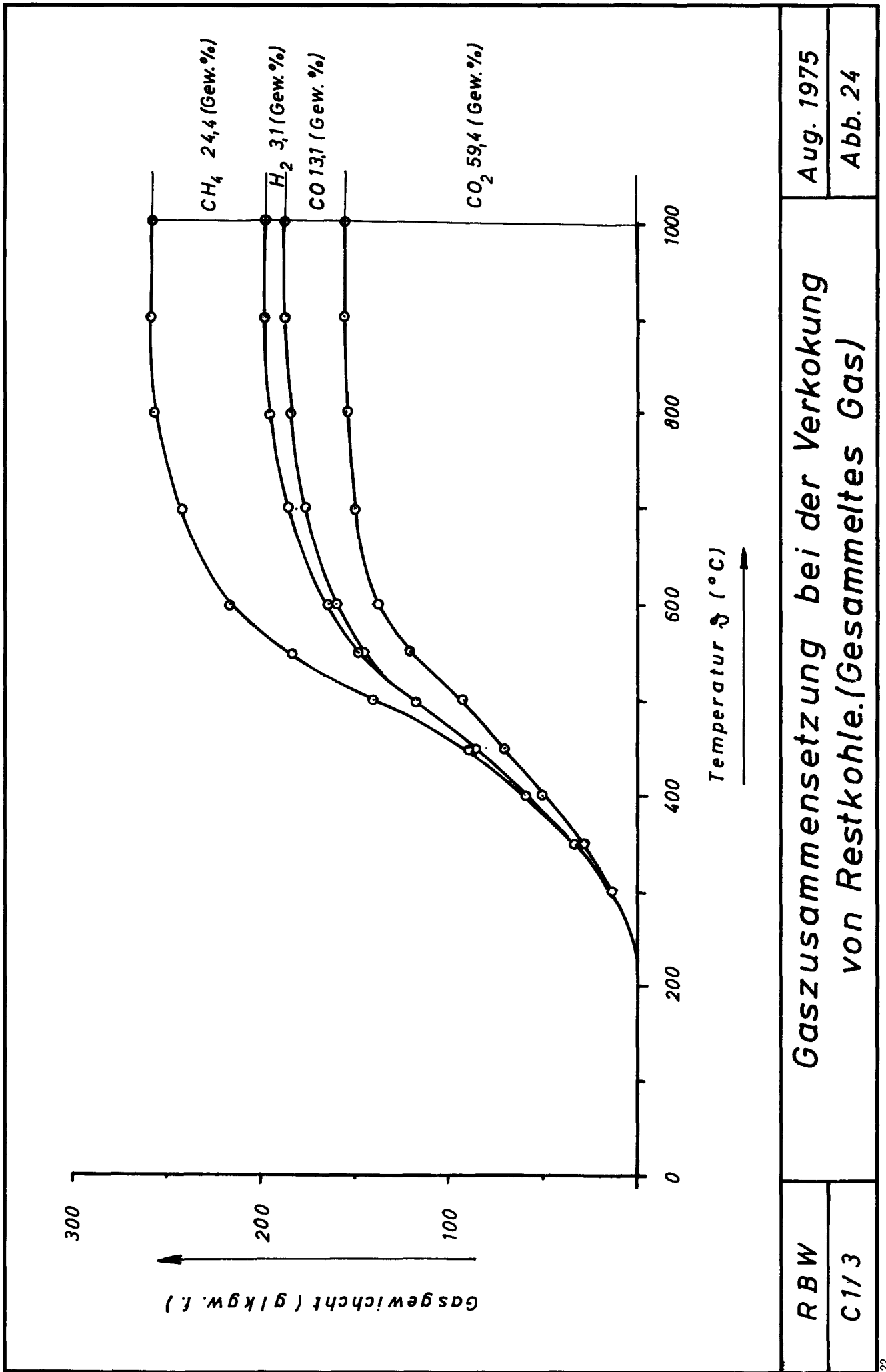
Aug. 1975

Abb. 23

Gaszusammensetzung bei der Verkokung v. Huminsäure

R BW

C 1/3



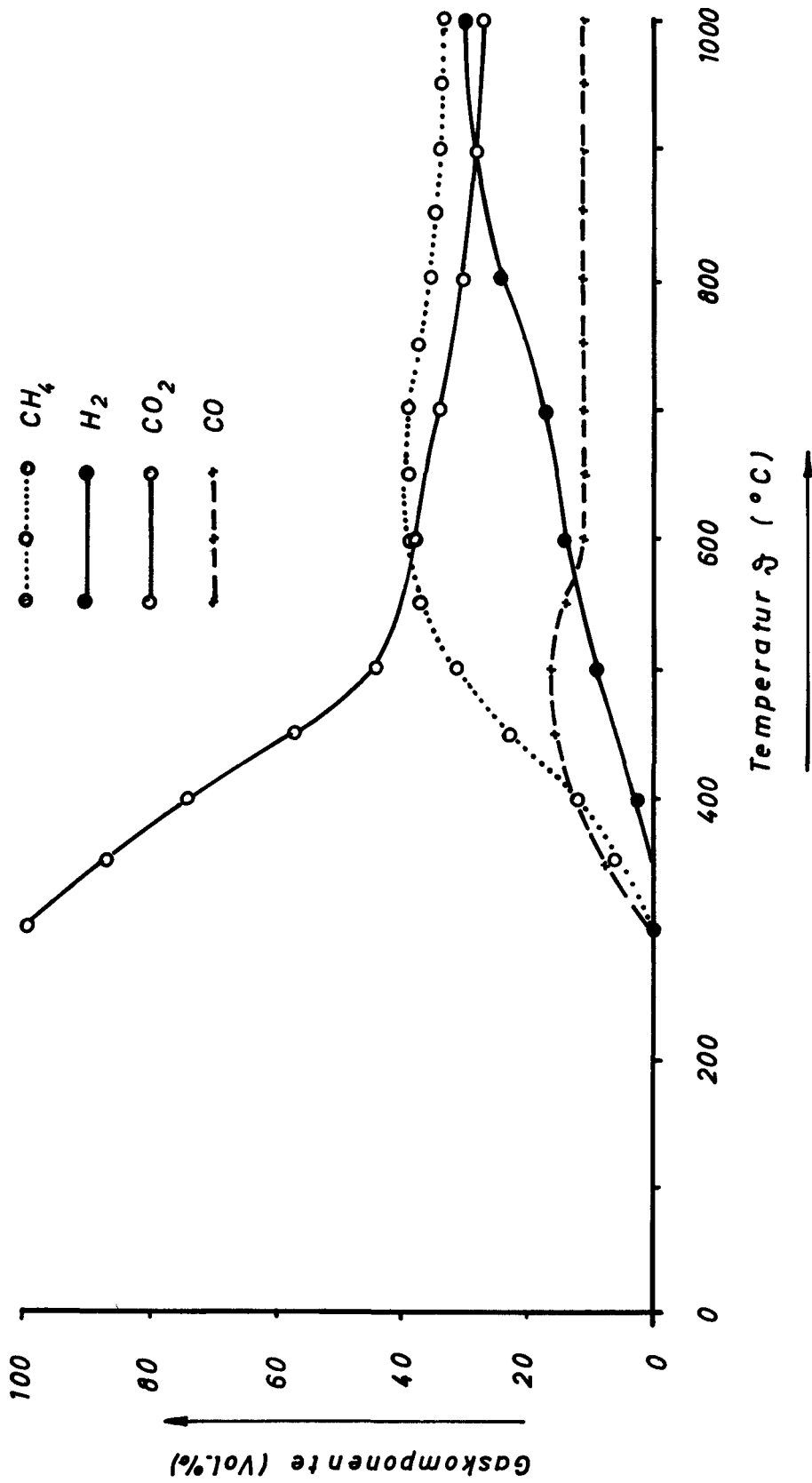
Aug. 1975

Abb. 24

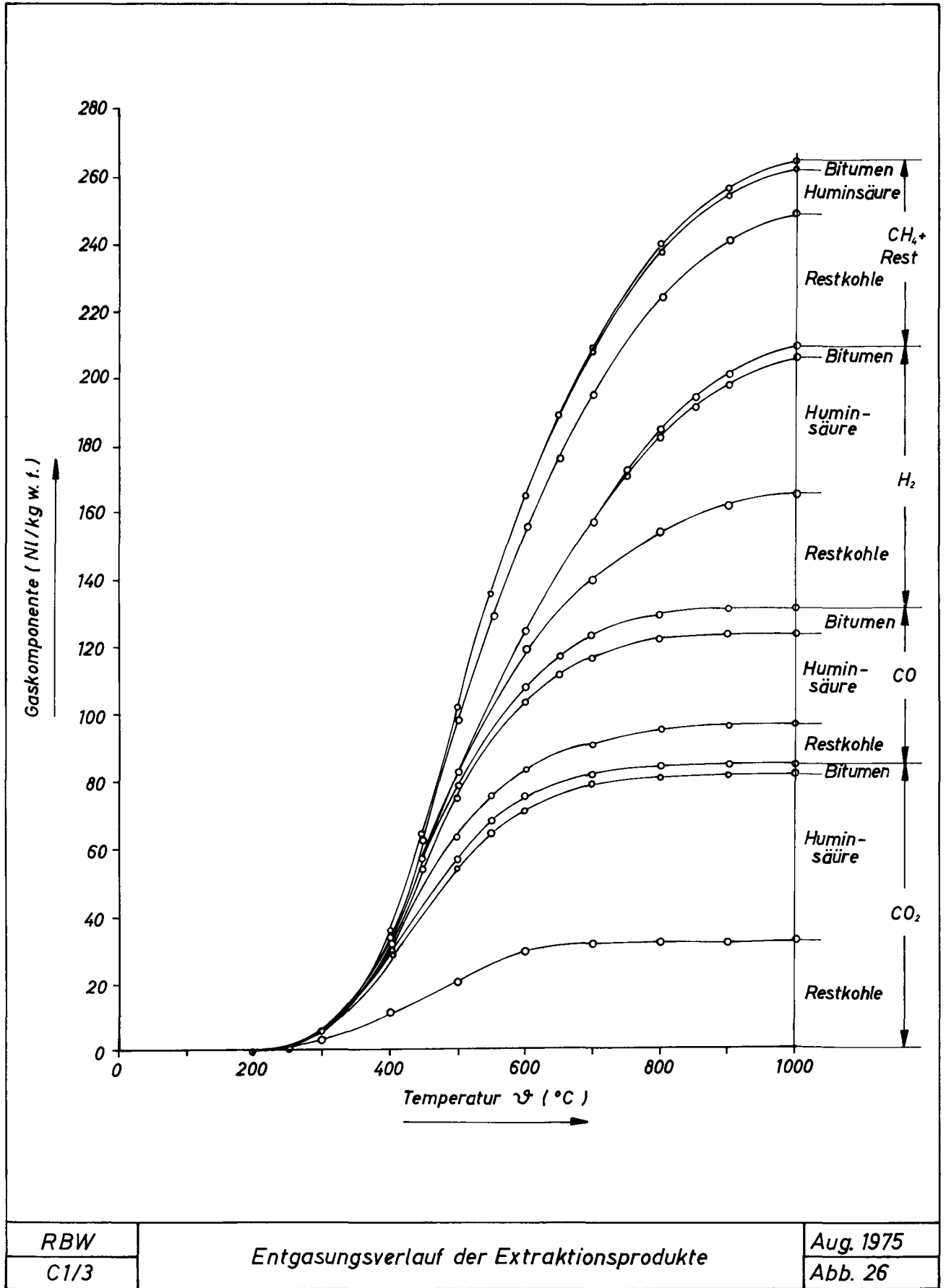
Gaszusammensetzung bei der Verkokung von Restkohle. (Gesammeltes Gas)

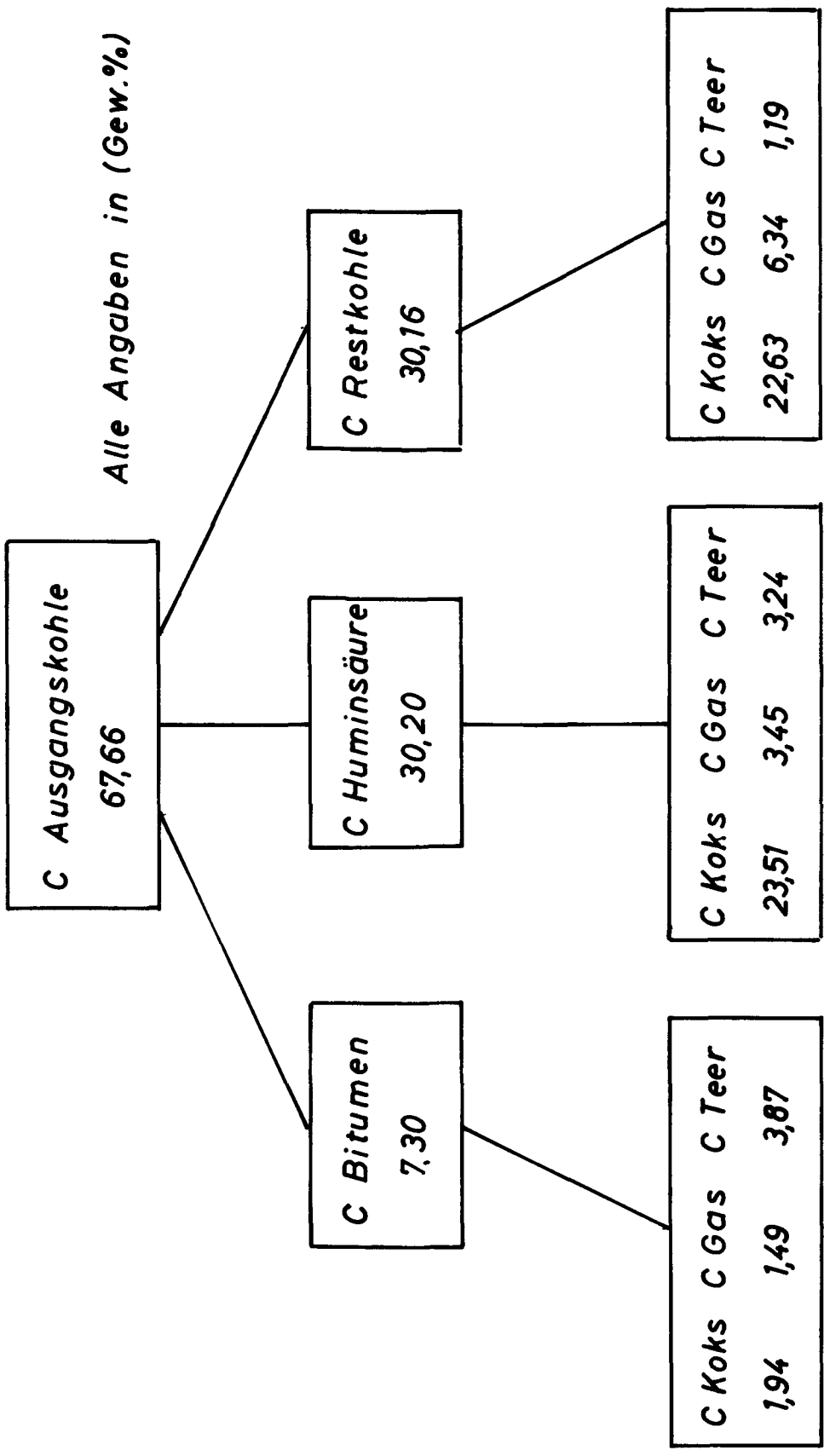
R BW

C 1 / 3



RBW C 1/3	Gaszusammensetzung von Restkohle bei der Verkokung		Aug. 1975
			Abb. 25





R B W

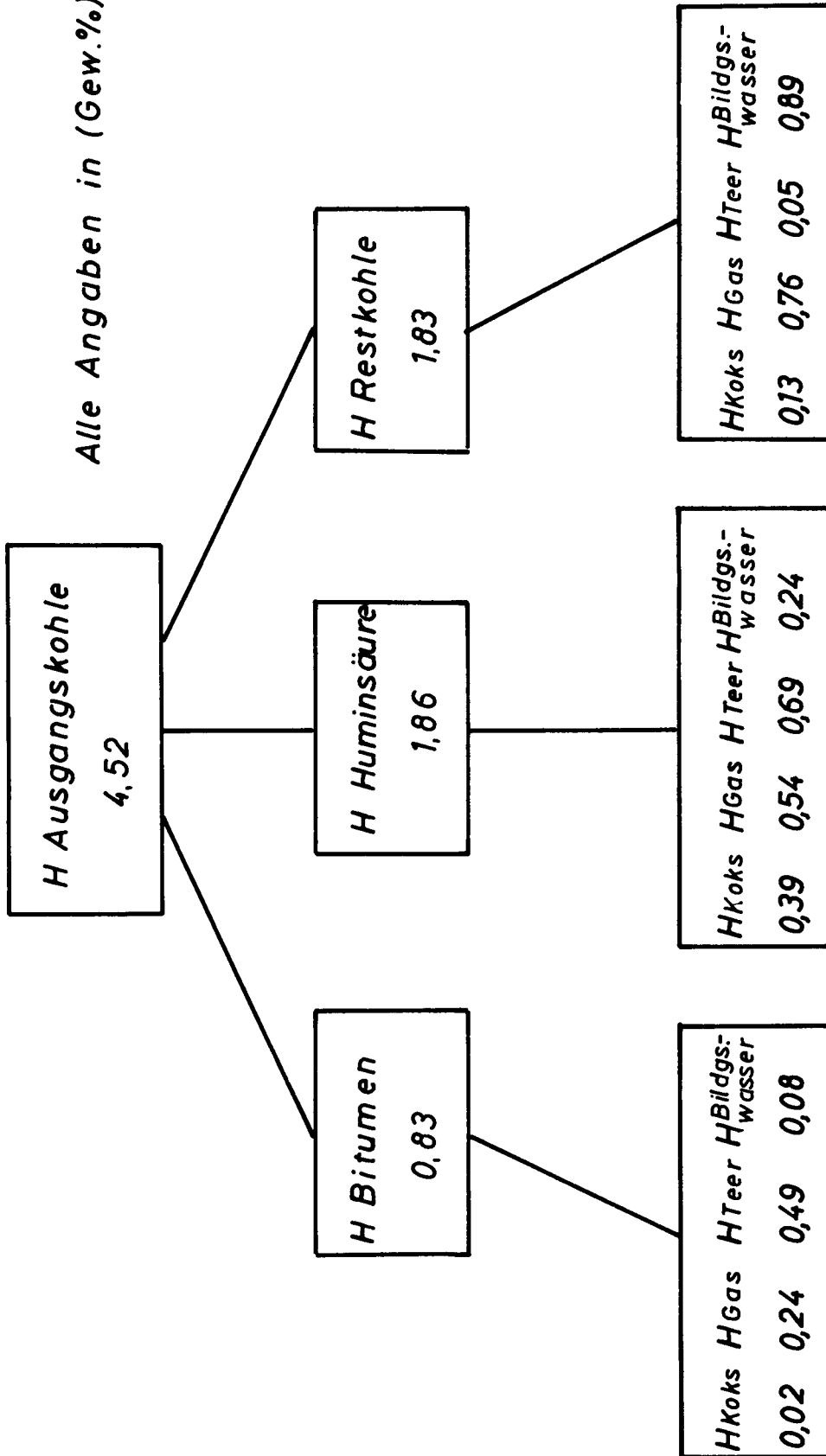
C 1/3

Aufteilung des Kohlenstoffs bei der Extraktion
und Verkokung (Bezug: w. f.)

Aug. 1975

Abb. 27

Alle Angaben in (Gew.%)



R BW

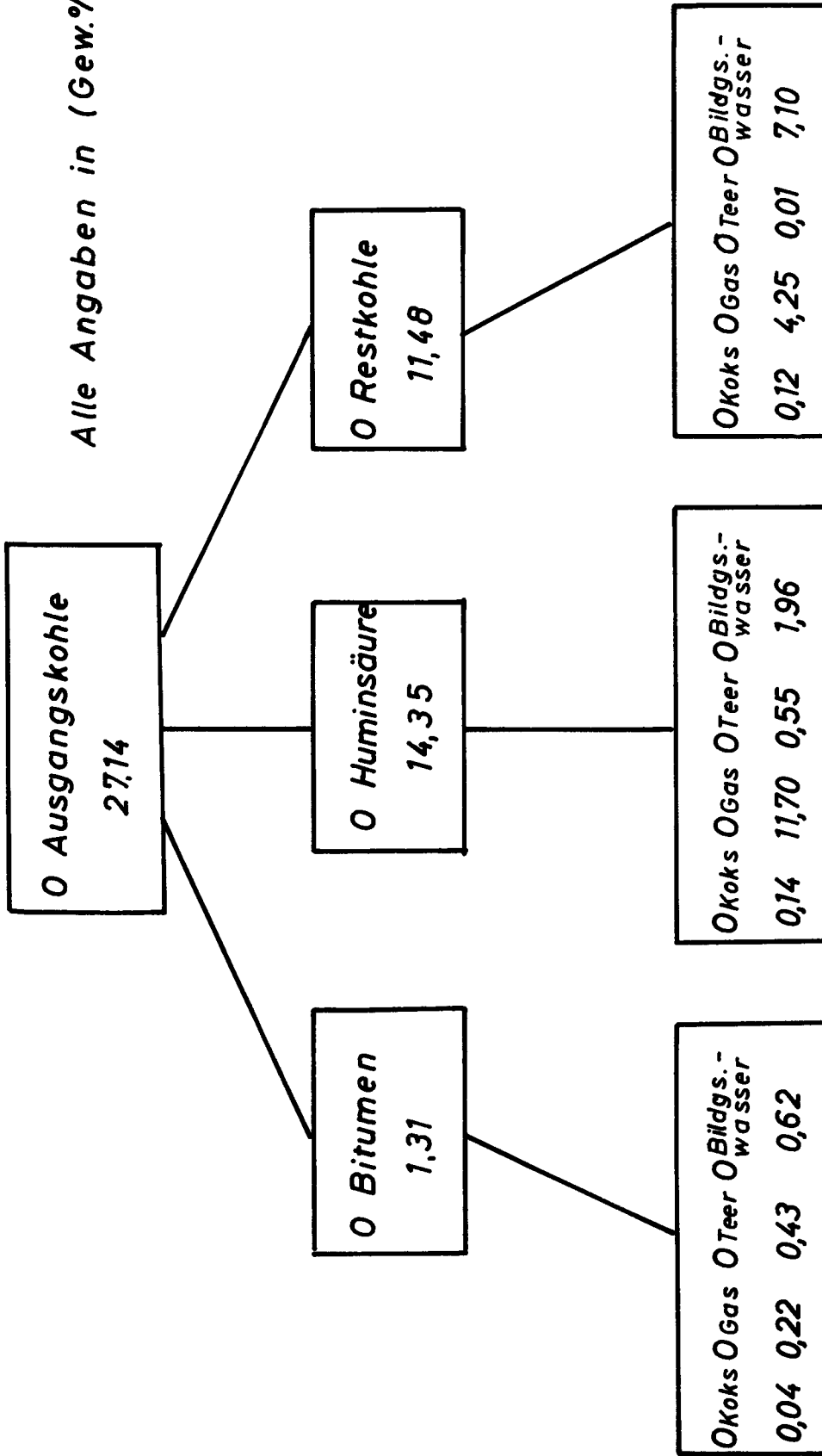
C 1/3

Aufteilung des Wasserstoffs bei der Extraktion
und Verkockung (Bezug: w. f.)

Aug. 1975

Abb. 28

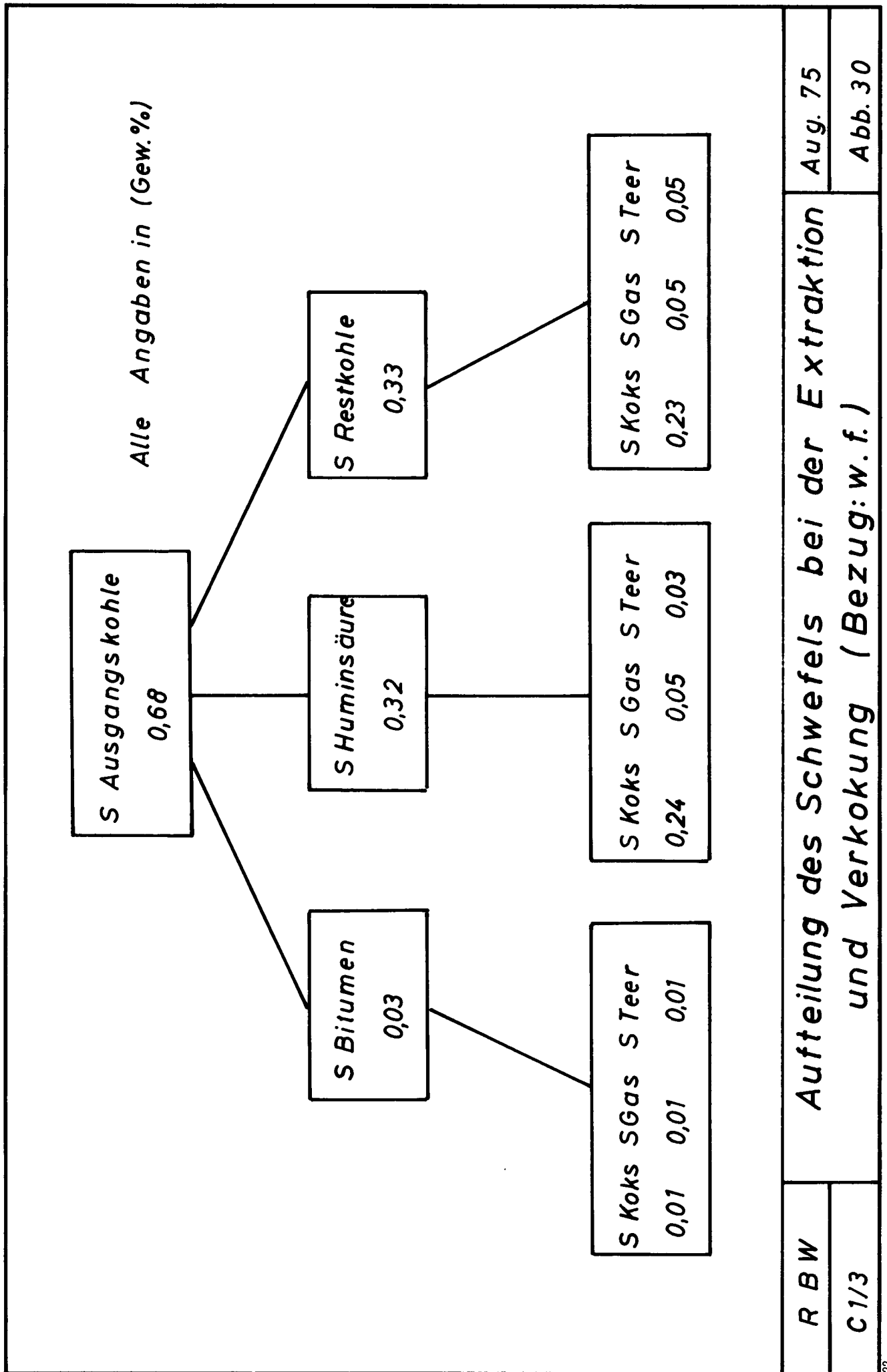
Alle Angaben in (Gew.%)



R B W
C 1/3

Aufteilung des Sauerstoffs bei der Extraktion
und Verkokung (Bezug: w. f.)

Aug. 1975
Abb. 29



R BW

C 1/3

Aufteilung des Schwefels bei der Extraktion

und Verkokung (Bezug: w. f.)

Aug. 75

Abb. 30

STRUCTURAL FEATURES IN COAL-BASED CARBONISED FIBRE

M.A.A. Jorro, W.R. Ladner and T.D. Rantell

SUMMARY

Carbon fibre produced from solvent extracts of coal by processing in a final heat-treatment temperature of 1000°C has been examined by a number of techniques for determining fibre structure. The filaments were found to be circular in cross-section and of uniform diameter with a smooth external surface. Some of these, in common with those made from other precursors, contained voids and inclusions; a number of these inclusions are associated with the mineral matter of the parent coal. Coal-based carbonised fibre has an isotropic structure which gives rise to a typical conchoidal fracture.

1. INTRODUCTION

Carbon fibre in the form of continuous filament can be made from a variety of feedstocks including rayon¹, polyacrylonitrile² and pitch³. Typically, the tensile strengths of continuous filament produced from these materials are in the range 0.5-3 GN m⁻², although higher strengths have been claimed for measurements on short lengths⁴. However, even the strengths found for short lengths are appreciably less than the 14 GN m⁻² measured by Bacon⁵ for carbon whiskers. The carbonised fibres produced from rayon and from pitch have relatively low moduli but can be converted into high modulus fibre by strain graphitisation^{1,6}. Strain graphitisation also results in a significant increase in strength, strain graphitised fibres having strengths up to 3 GN m⁻² whereas the strengths of their carbonised predecessors are around 1 GN m⁻².

The fact that the strength of continuous filament fibre is low by comparison with that found for carbon whiskers and that the strengths vary considerably from filament to filament for a given set of processing conditions has prompted a number of research workers to undertake investigations into the structure of carbon fibres and, in particular, into the nature of defects with the aim of improving the mechanical properties of the fibre, especially strength.

Flaws in carbon fibres fall generally into two categories; internal and external. Both types have been shown to be present in PAN-based carbon fibre^{7,8}. Moreton and Watt⁹ have found that the level of internal flaws can be reduced by processing PAN under ultraclean conditions with the result that the tensile strength of the fibre increased from 1.5 to 2.5 GN m⁻². Some lignin- and pitch-based fibres¹⁰ have been found to contain graphitic inclusions which were assumed to originate by catalytic graphitisation due to impurities. Surface contamination also gives rise to enhanced graphitisation¹¹. The low tensile strengths of these fibres are attributed to their internal and external flaws. It has been shown that inclusions in PAN-based carbon fibre can decompose at high-temperatures leaving a void¹².

Although considerable work has been carried out to determine the nature of flaws in PAN-based carbon fibre, similar published work on carbon fibres produced from high carbon content feedstocks, such as those based on coal or petroleum, is sparse. The object of the present work is to give an account of some structural investigations made on carbonised fibre, i.e. heat-treated to 1000°C, produced from one of these high carbon feedstocks, namely coal extract. Structural studies on high modulus strain graphitised fibre made from coal extract¹³ are not included in this paper.

2. PREPARATION OF COAL-BASED CARBON FIBRE

The process for the preparation of carbon fibre from coal, via a solvent extraction route, has been previously described¹⁵ and only a brief description will be given here. To prepare the coal extract, coal is digested at elevated temperature and under pressure with a high boiling aromatic solvent. The resulting mixture is filtered to remove the mineral matter and undissolved coal and then the bulk of the solvent is removed by distillation under reduced pressure; some of the solvent is retained in the extract to make it suitable for spinning. The production of carbonised fibre from coal extract involves 3 steps; (i) melt spinning, which includes extrusion and drawing of the molten extract to make raw extract filaments (ii) heating in an oxidising atmosphere at an increasing temperature up to 250°C to render them infusible (iii) heating in an inert atmosphere up to a temperature of 1000°C to carbonise the filaments.

3. CHARACTERISATION OF CARBONISED FIBRE

3.1 Tensile Strength

The tensile strengths of individual carbonised filaments were determined using an Instron test machine. Filament diameters were measured with a microscope fitted with an Image Shearing eyepiece which was calibrated against standard wires. An average diameter of the carbon filament was determined from measurements at three places along the length of the filament to be tested. Gauge lengths of 10, 20, 25, 50, 100 and 157 mm were tested by extending them at rate of 0.5 mm/min. The results are given in Figure 1. The tensile strength was found to increase as the gauge length decreases. A similar gauge length effect has been found for PAN-based carbon fibres^{8, 14}, and arises because the strength of the filaments is dependent upon flaws present along the test length. The probability of a flaw occurring is reduced as the gauge length becomes shorter. To investigate the nature of these flaws the coal extract carbon fibres have been examined by a number of techniques.

3.2 Density

The bulk densities of the fibres were measured in a Tecam density gradient column filled with a mixture of carbon tetrachloride, methanol and ethylene dibromide to give an approximately linear column varying in density between 1.5 - 1.85 mg mm⁻³. The column was calibrated by immersing in it floats of known density. The

density of the coal-based carbonised fibres was found to be 1.65 mg mm^{-3} . This compares favourably with that found by Otani³ for 1000°C carbonised fibre prepared from PVC pitch but is considerably less than that of pure graphite (2.26 mg mm^{-3}), thus giving some indication of the open structure present in these carbon fibres.

3.3 Optical Microscopy

Transverse and longitudinal sections of oxidised and carbonised fibre have been examined by optical microscopy. The fibres were mounted in an epoxy resin and polished sections prepared normal and parallel to the fibre axis. Fracture surfaces of broken ends have also been studied; these were examined using oil immersion to increase the resolution and contrast. To reduce the chance of multiple fracture when breaking the filaments, they were broken under a viscous liquid (liquid paraffin). It was not possible to examine sections of the raw coal extract filaments because these were found to be partially soluble in the resin systems used to mount the fibre. Examples of some of the photomicrographs are shown in Plates 1-10.

3.3.1 Oxidised Fibre

Optical examination of the sections of oxidised fibre from different batches showed that, in most of the batches, the filaments were circular in transverse section and of uniform diameter. Typical examples of the transverse and longitudinal sections of uniform filaments are shown in Plates 1 and 2. Occasionally, batches of fibre of irregular cross-section were produced (Plate 3); the irregular filaments often contained a void, which the longitudinal section (Plate 4) revealed to be a centre-line cavity. These centre-line cavities were most probably formed by entrainment of gas during the spinning process. It is also likely that the bean shaped cross-section seen in Plate 3 was formed by extrusion through an irregularly shaped or partly blocked orifice.

3.3.2 Carbonised Fibre

Optical micrographs of sections of carbonised fibre are shown in Plates 5-8, while Plates 9 and 10 show micrographs of two filament ends produced by a single break.

The features present in the oxidised fibre are perpetuated in the carbonised fibre. For example, the bean shaped oxidised filaments (see Plates 3 and 4) are shown after carbonisation in Plates 7 and 8, where it can be seen that both the external shape and internal structure of the carbonised filaments are similar to those of the oxidised filaments. A similar effect has been found by Johnson¹⁵ who has shown that flaws in raw acrylics persist through to the carbonised fibre.

For filaments with irregular cross-section, such as those shown in Plate 7 the value of cross-sectional area of individual filaments calculated from the diameter measured, using an image shearing eyepiece, are likely to be in error. However, when determining the strength and modulus of a sample of fibre, a mean value for 10 filaments has been taken with three diameter measurements for each filament thus reducing errors due to irregular cross-section.

The fracture surfaces of samples of carbonised fibre have also been studied by optical microscopy. Examination of the optical micrographs of the fracture surfaces showed that they usually have the smooth appearance of a conchoidal fracture in an isotropic glass-like material. Occasionally, broken ends contained blowholes and features which appeared to be mineral inclusions. In the example shown in Plates 9 and 10 the break has occurred at a region in the filament where an internal void is connected by a hole to the surface of the filament.

3.4 Microradiography

A radiographic technique¹⁶ has been used to study the internal structure of carbonised fibre. Radiographs of filaments were taken using an X-ray microscope at The Nondestructive Testing Centre of the UKAEA at Harwell. In this instrument the X-rays were produced by electromagnetically focussing a voltage-accelerated stream of electrons on to a target of copper foil. The size of the electron beam is such as to produce an X-ray source of only $1\ \mu\text{m}$ diameter. The layer of fibre to be examined was stuck to a piece of sticky tape mounted above the X-ray probe and the intensity of the X-ray beam passing through the sample was recorded on a photographic plate. Typical examples of the defects are shown in Plates 11 and 12. The radiographs revealed that a number of the filaments contained internal, as well as external, defects. Sometimes an internal defect, for example a void, gave rise to a blister or swelling. However, samples of fibre from later batches prepared using improved processing techniques contained less voids. Also, these filaments were appreciably stronger ($0.6 - 0.8\ \text{GN m}^{-2}$) than the earlier ones ($0.3 - 0.5\ \text{GN m}^{-2}$). The increase in strength is also partly attributed to the later fibre being of smaller diameter, $12 - 18\ \mu\text{m}$ as opposed to about $40\ \mu\text{m}$ for earlier samples. Microradiography gave no indication of inclusions in any of the samples examined, which is somewhat surprising in view of the results obtained using transmission electron microscopy described in the next section.

3.5 High Voltage Transmission Electron Microscopy

Internal defects in carbonised fibre have been examined under a 600 kV electron microscope at Harwell. For carbon the penetration depth of the electron beam at this voltage is about $100\ \mu\text{m}$, i.e. appreciably greater than the diameter of the filaments and therefore it is possible to examine whole filaments. Typical examples of the transmission photographs at a magnification of 3800 are shown in Plates 13, 14 and 15. The intensity of absorption of the electrons increases with the atomic number of the element or elements present and therefore mineral inclusions appear in the photographs as darker areas and holes or voids as lighter ones.

It is apparent from these photographs that both inclusions and voids are present in the filaments, often occurring together. The bubble or cavity associated with a mineral inclusion may have been caused by either gas evolution from, or shrinkage of, the mineral components during heat-treatment. Some of the filaments also showed swellings at the site of an inclusion (Plate 15). The frequency of defects, as judged by the 200 mm lengths of filament examined, was about one per mm.

3.6 Scanning Electron Microscopy

Scanning electron microscopy with its large depth of field and high magnification is particularly useful for the examination of carbon fibre, especially the irregular topography of the broken ends of filaments. As with optical microscopy (Section 3.3) the filaments were broken under liquid paraffin to prevent their shattering into many fragments. The broken ends were then mounted vertically, either singly or in small bundles, on aluminium stubs using 'Silver Dag' to provide conduction through the filament to the stub to prevent image distortion due to charge building up on the filaments. Examples of the electron micrographs of filaments are shown in Plates 16 and 17. Examination of the broken ends of a number of filaments from different batches of fibre showed that a fairly clean, generally conchoidal break occurred. The external surface of the filaments appeared to be smooth and featureless.

3.7 X-ray Microprobe Analysis

X-ray microprobe analysis allows the chemical composition of discrete regions down to $1 \mu\text{m}^2$ to be determined. The broken ends of a number of filaments have been examined for iron, calcium, silicon, aluminium, sulphur, copper, titanium and magnesium. Examples of the electron micrographs and corresponding microprobe scans are given in Plates 18-27. Iron, calcium, silicon and aluminium were detected in a number of the filaments but no indication was found of sulphur, copper, titanium or magnesium. Iron was frequently found in the broken ends. Examples of electron micrographs and X-ray probe scans for iron are given in Plates 18-23.

In several of the ends silicon and aluminium occurred together and, in the pair of ends from one filament iron, silicon and aluminium were coincident at corresponding areas on the broken ends. The occurrence of these elements together at the same site suggests, not surprisingly, the presence of a clay mineral. An example of an inclusion of this type is given in Plates 24-27. Plate 24 shows the electron micrograph and Plates 25-27 the corresponding scans for iron, silicon and aluminium. All the scans show a positive signal in the region of the inclusion. (The high background count in the scan for aluminium comes from the aluminium stub on which the fibre is mounted). Calcium has been found to occur in a number of the filaments but is more often associated with the cylindrical surface of the filament rather than with the fracture surface.

4. CONCLUSIONS

It can be concluded that the defects observed fall into two groups:

- (i) those which occur as a result of processing
- (ii) those which are inherent in the feedstock

All the defects associated with the carbon structure, such as voids, blisters, etc., belong to the first group and it should be possible to avoid these by suitable design of spinning equipment and careful choice

of processing conditions. Defects associated with inclusions fall into the second group and, although these cannot be completely eliminated, they may be reduced by improved filtration.

It has been shown that the carbonised fibre produced from coal extract has an amorphous structure with a smooth external surface and that these fibres give rise to typical conchoidal fractures found in isotropic materials such as glass.

The samples of carbon fibre that have been chosen for study in the present work were taken during various stages in the improvement of the NCB carbon fibre process and are not necessarily representative of good quality carbonised fibre. They have been chosen as those samples most appropriate for structural investigations with the objective of improving the quality of the fibre, particularly strength. In this respect it is difficult to prevent the bad features in a few fibres becoming highlighted relative to the many fibres which are devoid of interesting abnormalities.

It should be emphasised that in spite of the presence of both types of defect in the carbonised fibre, the average strength of the better quality filament is in the range 0.8 to 1.0 GN m⁻² and, what is even more important, it may be substantially increased to between 2 and 4 GN m⁻² by strain graphitisation.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank two members of the staff of the Atomic Energy Research Establishment, Harwell: Dr. J.V. Sharp for undertaking the high voltage transmission electron microscopy and Dr. W.N. Reynolds for carrying out the microradiography.

6. REFERENCES

1. Bacon, R. 1967 8th Biennial Carbon Conference, Buffalo.
2. Watt, W., Phillips, L.N. and Johnson, W. 1966 The Engineer (London) 221, 815
3. Otani, S. 1965 Carbon 3 31
4. Thorne, D.J. 1974 Nature, 248, 754
5. Bacon, R. 1958 Growth and Perfection of Crystals p.197. John Wiley and Son Inc: New York.
6. Hawthorne, H.M., Baker, C., Bentall, R.H. and Linger, K.R. 1970 Nature 227 946
7. Johnson, J.W. 1969 Appl. Poly. Symposia No. 9 229 Interscience
8. Thorne, D.J. 1970 3rd Conf. on Industrial Carbon & Graphite (SCI:London)

9. Moreton, R. and Watt, W. 1974 Nature 247 p.360
10. Johnson, D.J., and Tomizuka, I. 1974 Paper to Int. Conf. on Carbon Fibres, their Place in Modern Technology. The Plastics Institute, London
11. Coyle, R.A., Gillin, L.M. and Wicks, B.J. 1970 Nature 226, 257
12. Sharp, J.V., Burnay, S.G., Mathews, J.R. and Harper, E.A. 1974 Paper to Inter. Conf. on Carbon Fibres, their Place in Modern Technology. The Plastics Institute, London
13. Jorro, M.A.A., and Ladner, W.R. 1974 Paper to SCI 4th International Carbon and Graphite Conference, London 23-27th Sept.
14. Moreton, R., 1968 Fibre Sci. Technol 1 273
15. Johnson, J.W. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints 9 (2) 1316 Meeting of Division of Polymer Chemistry (1968)
16. Sharpe, R.S. 1967 J. Roy. Mic. Soc. 86 271

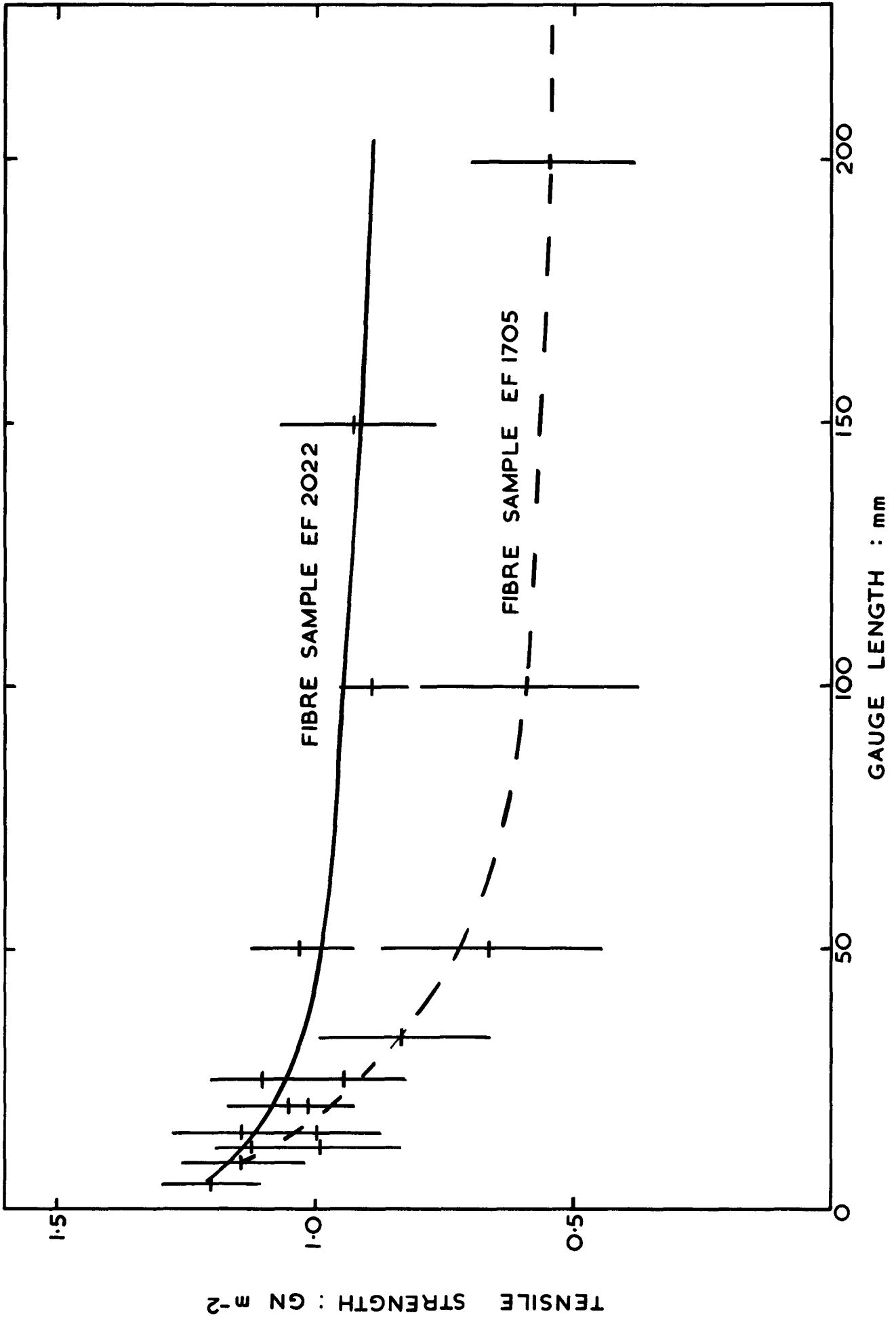


FIG.1. EFFECT OF GAUGE LENGTH ON TENSILE STRENGTH

Optical Micrographs of Oxidised Fibres

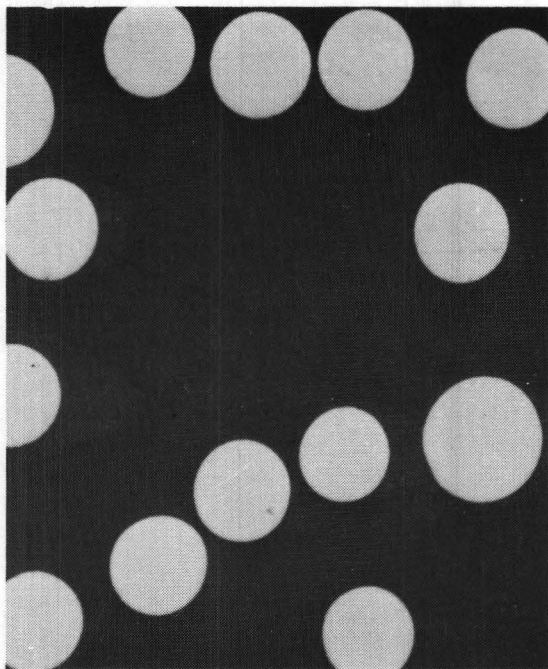


Plate 1 Cross-section of
uniform fibres (EF 167) $45 \mu\text{m}$

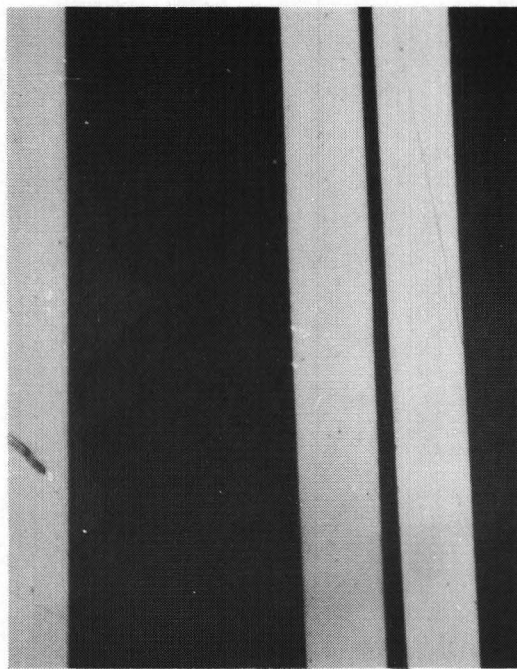


Plate 2 Longitudinal section of
uniform fibres (EF 222) $40 \mu\text{m}$

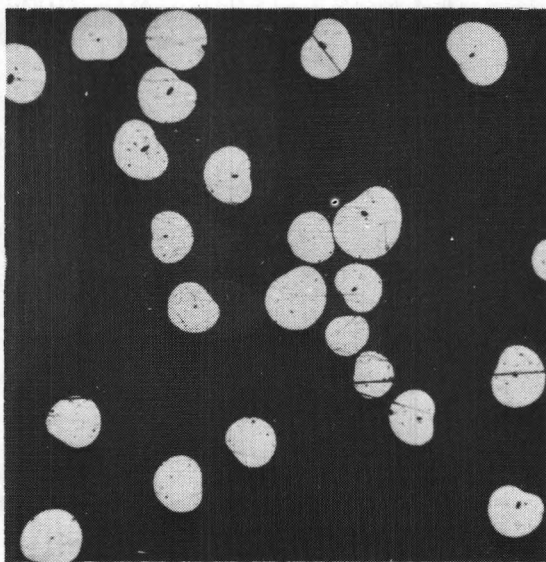


Plate 3 Cross-section of
irregular fibres (EF558) $20 \mu\text{m}$

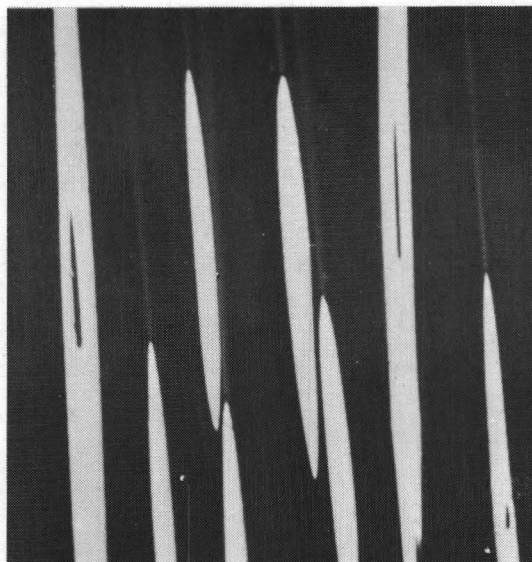


Plate 4 Longitudinal section showing
centre-line cavities (EF 558) $35 \mu\text{m}$

Optical Micrographs of Carbonised Fibres

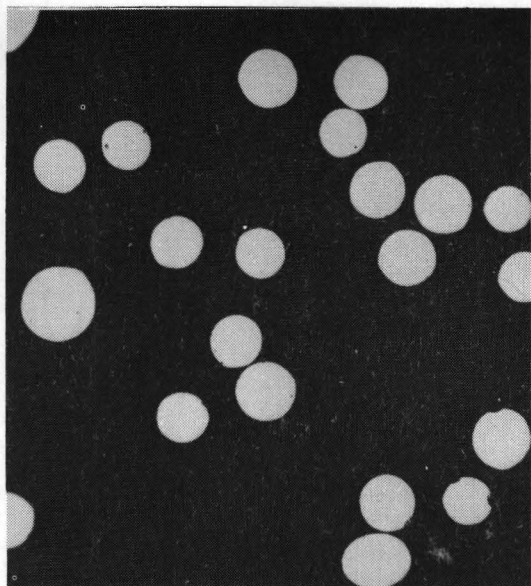


Plate 5 Cross-section of
uniform fibres (EF 630)

23 μm

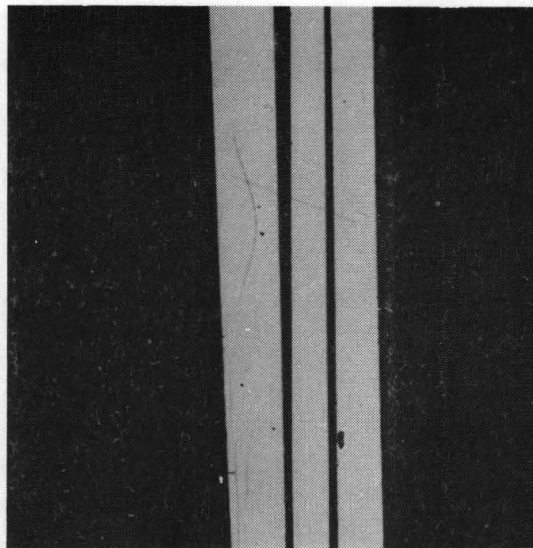


Plate 6 Longitudinal section of
uniform fibres (EF 630)

23 μm



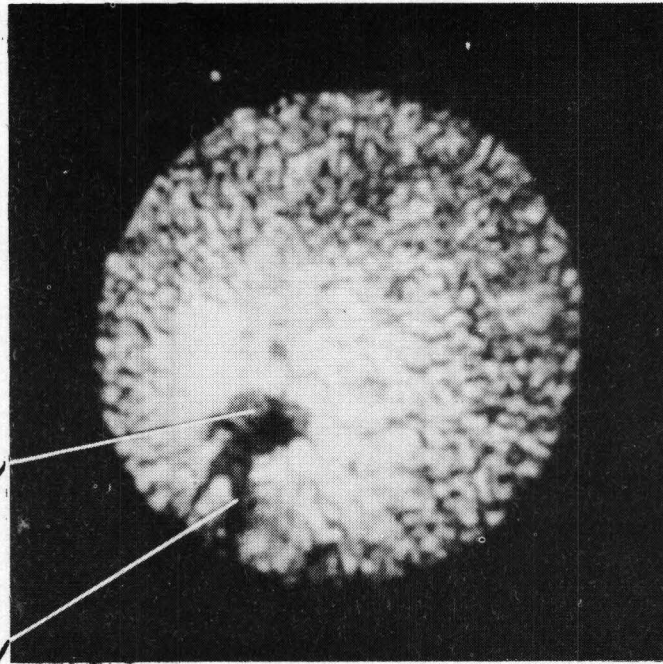
Plate 7 Cross-section of
irregular fibres (EF 583)

20 μm



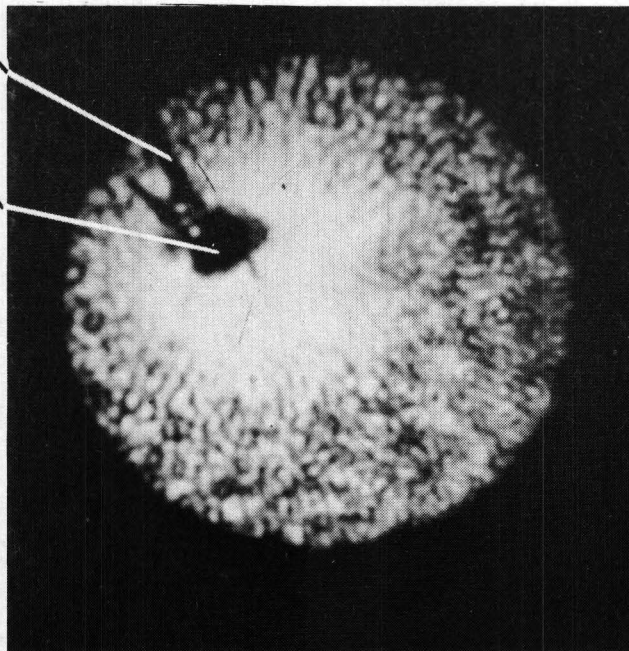
Plate 8 Longitudinal section of
irregular fibres (EF 583)

20 μm



Internal
Void

Hole connecting to surface of fibre



Optical Micrographs of a pair of broken ends of Carbonised Fibres
(sample EF 1889)

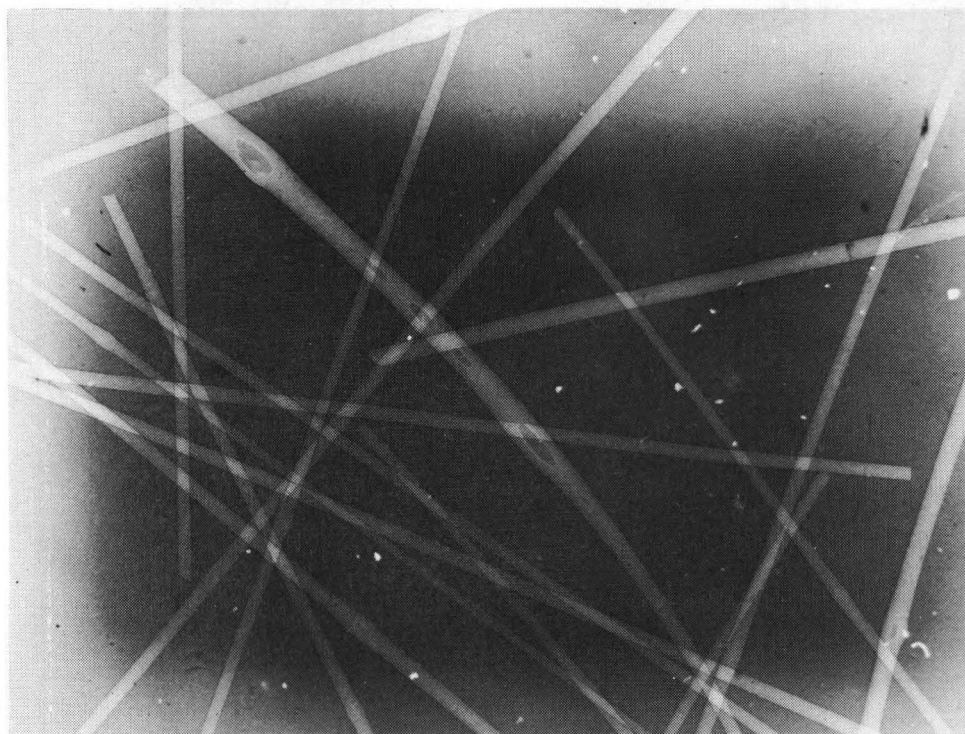


Plate 11

Example of voids (EF 498)

┌───┐
300 μm

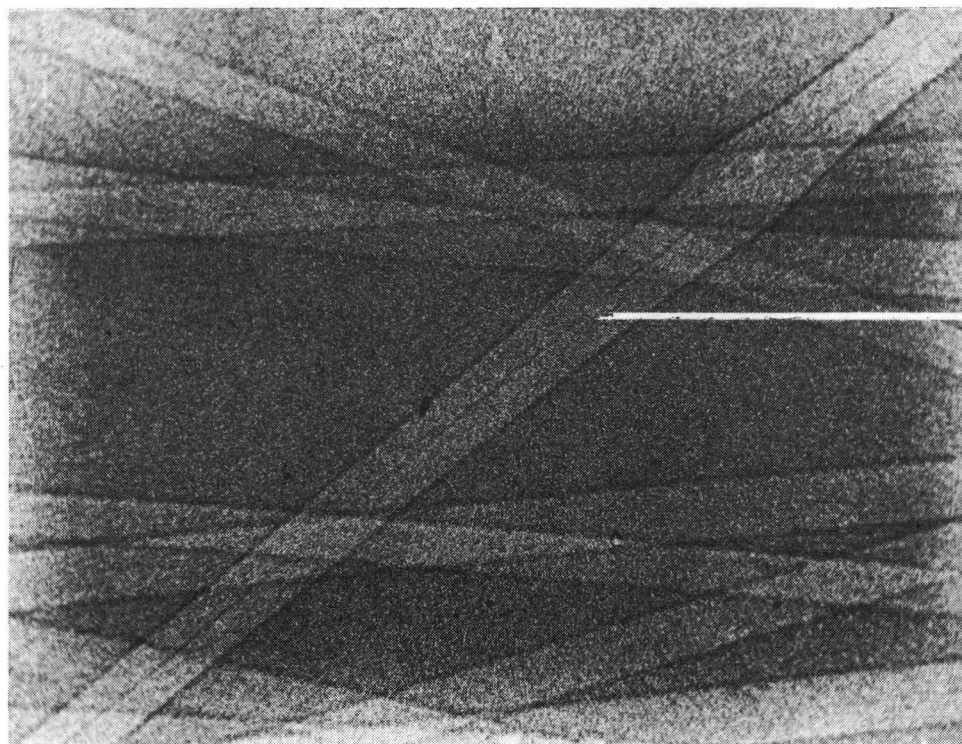


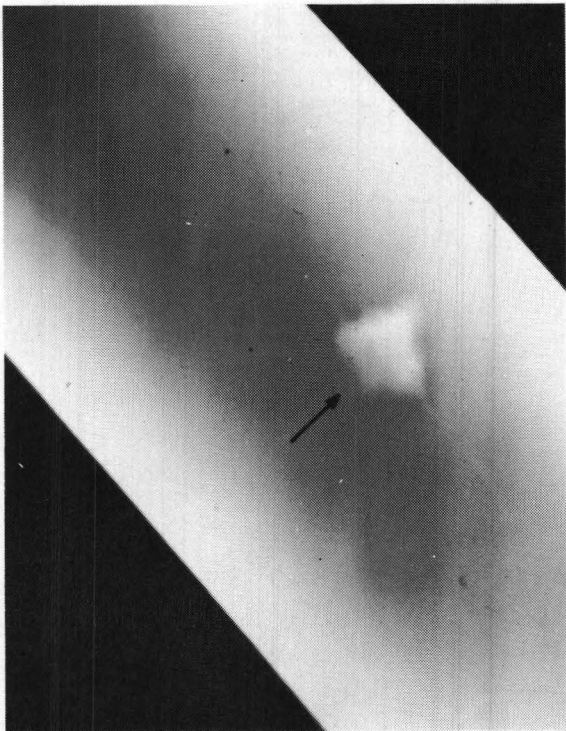
Plate 12

Example of centre-line cavity (EF 605)

┌───┐
20 μm

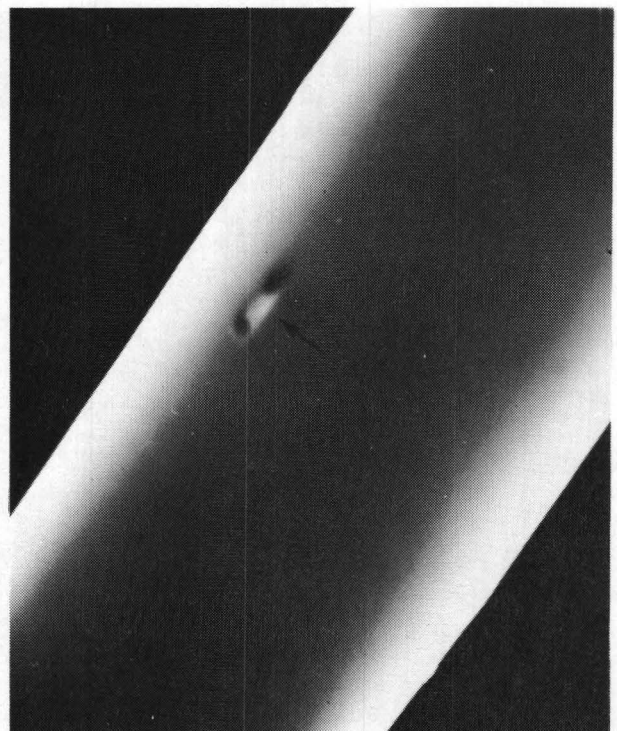
Transmission Electron Micrographs of Carbonised Fibres
(magnification 3800)

Plate 13



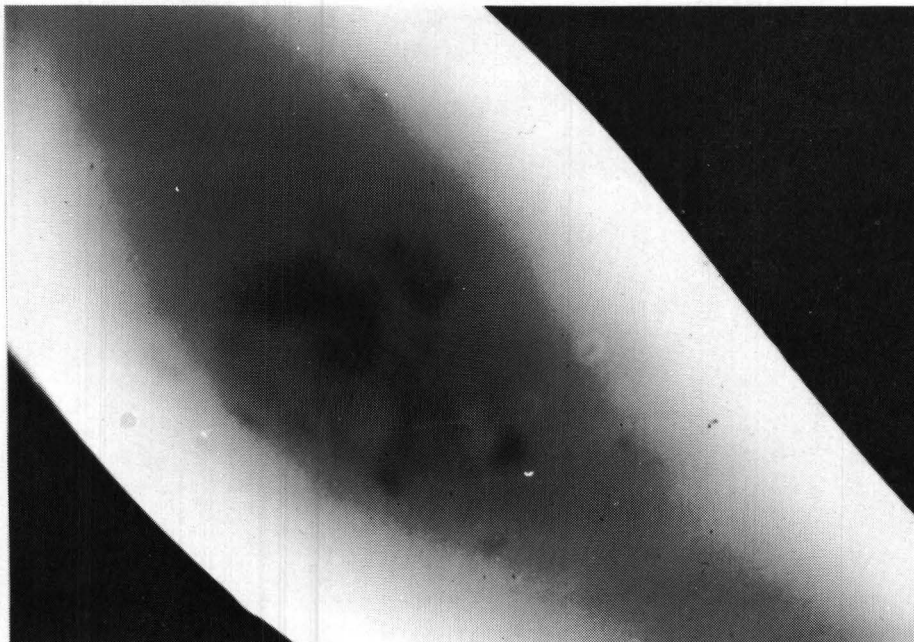
EF 582 Example of a void (light area)

Plate 14



EF 607 Example of a void (light area)
and associated inclusions (dark area)

Plate 15



EF 607 Example of inclusion (dark area) at sight of a blister

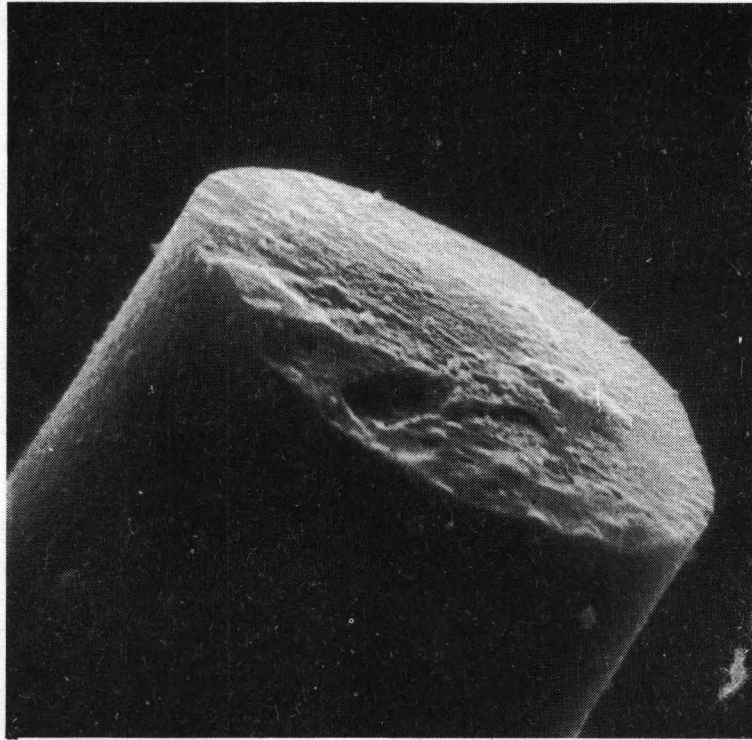


Plate 16

┌───┐
2 μm

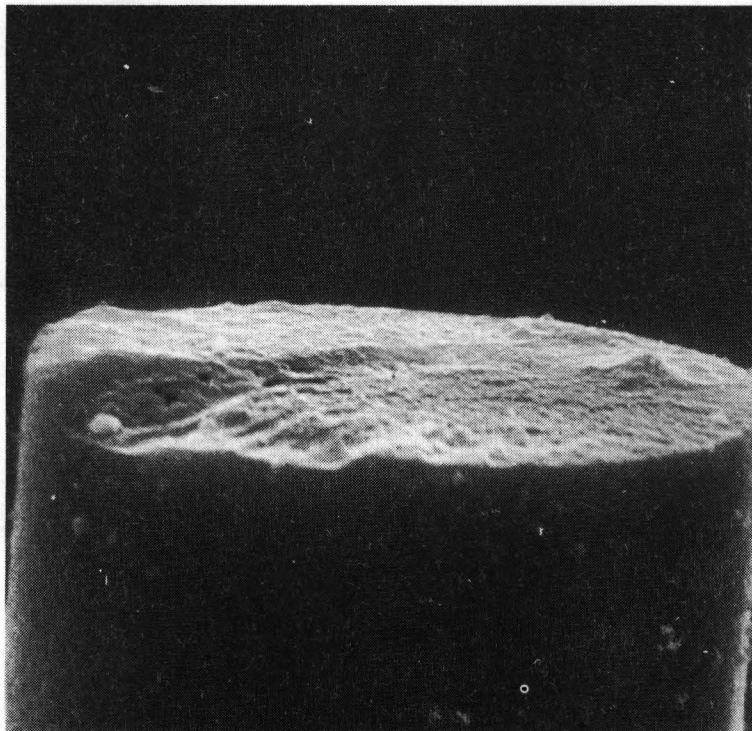


Plate 17

┌───┐
2 μm

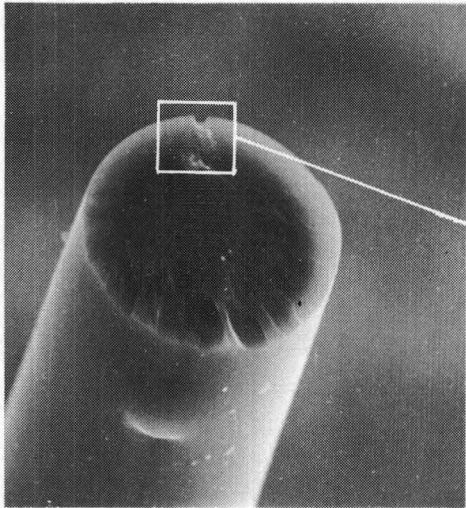


Plate 18

7 μ m

Iron
inclusion
in
fracture
surface

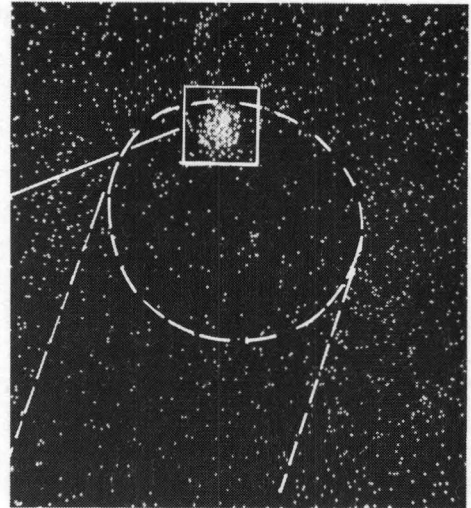


Plate 19

7 μ m

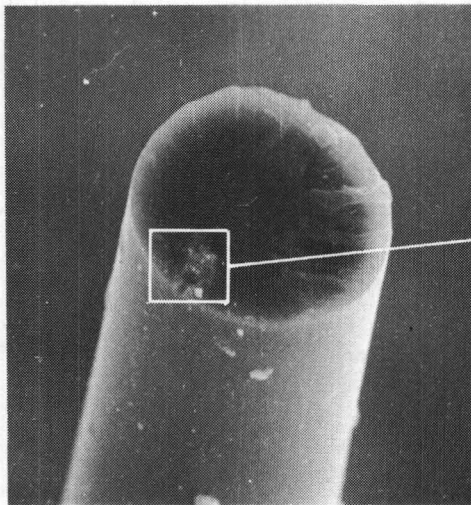


Plate 20

7 μ m

Iron
inclusion
in the
corresponding
fracture
surface

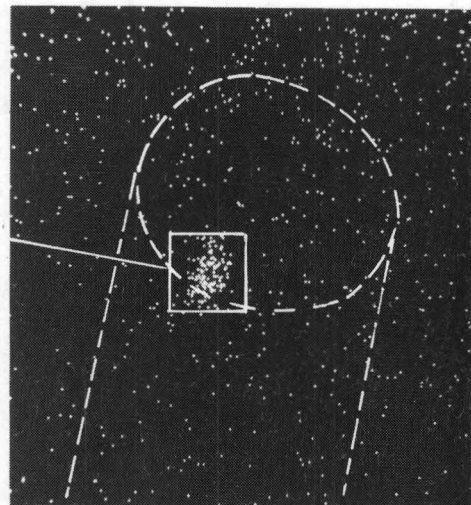


Plate 21

7 μ m

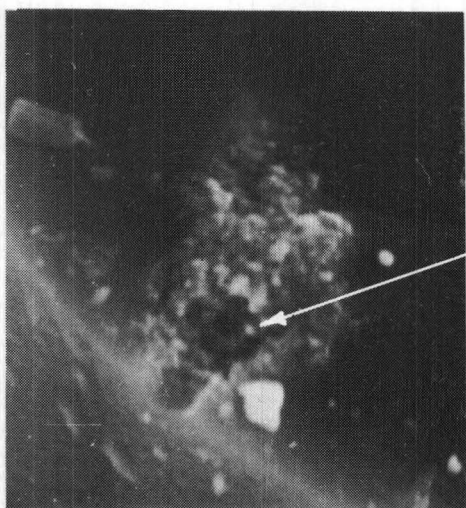


Plate 22

1.5 μ m

Enlargement
of area of
inclusion
in above.

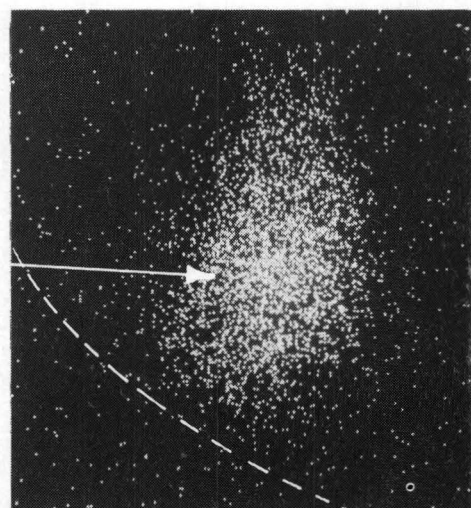


Plate 23

1.5 μ m

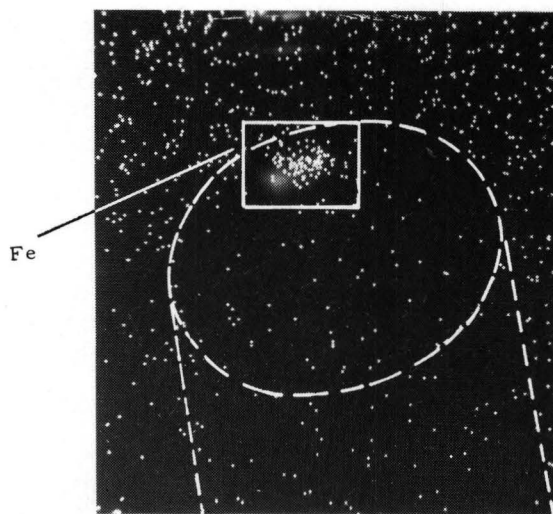


Plate 25

7 μ m

Electron Micrograph

Inclusion

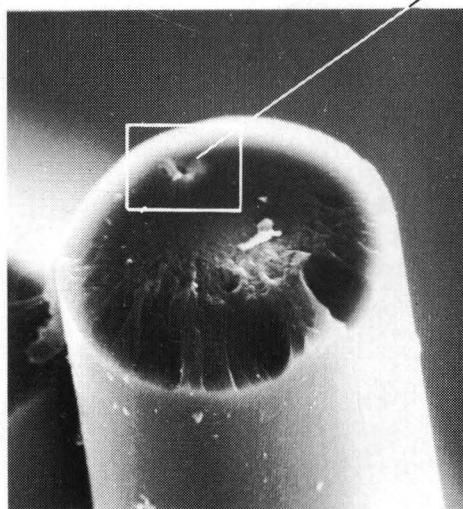


Plate 24

7 μ m

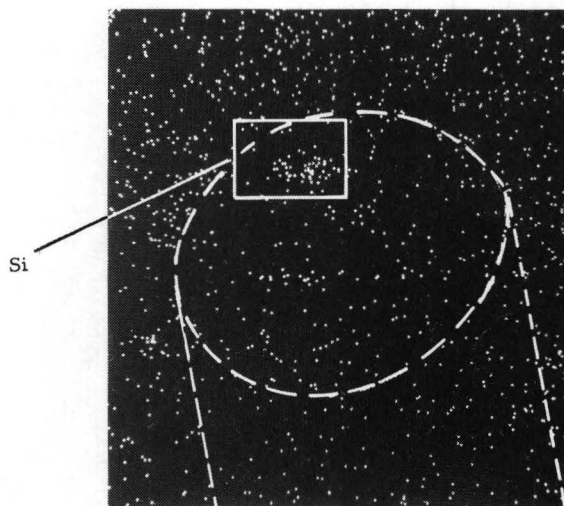


Plate 26

7 μ m

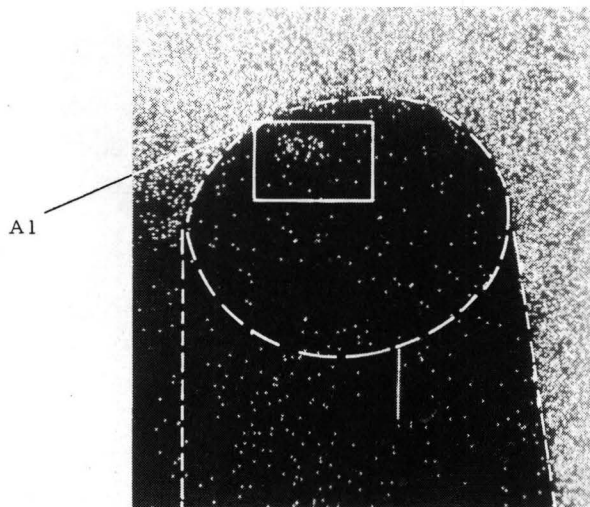


Plate 27

7 μ m

FILTERPLATTEN AUS CHEMISCH ODER DURCH ZUSÄTZE MODIFIZIERTEN
KOHLN

C. Kröger und O. Funk

Filtermittel können aus losen Schichten oder aus zusammenhängenden porösen festen Körpern bestehen. Lose Schichten sind in der Wasserreinigung bekannt, feste Schichten sind z. B. Glasfilterplatten, keramische Filterplatten usw. Die Herstellung bei den Glasfilterplatten z. B. erfolgt so, daß zerkleinertes und gesiebtetes Glas bei geeigneter Temperatur zu Platten gesintert wird. Durch Variation der Herstellungsbedingungen können Platten unterschiedlicher Porosität hergestellt werden.

Bei der Herstellung von Filterplatten aus Kohle muß diese zunächst feingemahlen und anschließend zu runden Platten mit genügender Festigkeit heißverpreßt werden. Die so erhaltenen Kohlepreßlinge werden dann carbonisiert, d. h. einer Temperaturbehandlung unterzogen, wobei nach Entweichen der flüchtigen Bestandteile die porösen Kohlefilterplatten zurückbleiben.

Die beim Heißverpressen von feingemahlener, nicht modifizierter Kohle entstehenden Platten können Risse aufweisen und eignen sich deshalb nicht zur Herstellung porösen Materials. Deswegen wurden chemisch oder durch Zusätze modifizierte Kohlen verwendet.

Durch Heißverpressen dieser Kohlen wurden 5 mm dicke Kohleplatten mit einem Durchmesser von 40 mm hergestellt. Bei Kohlezusatzstoff-Mischungen dienten als Ausgangskohlen Flöz R mit einem Gehalt an Flüchtigen von 35,4% waf und Flöz Katharina mit 27,7% waf. Der Zusatz von 10% Perbunan N, einem Mischpolymerisat aus Butadien und Acrylnitril, ermöglichte die Herstellung von rißfreien und sehr festen Kohlepreßlingen. Weiterhin wurden Preßlinge aus Kohle, Perbunan und 10% stickstoff- bzw. sauerstoffhaltigen aromatischen Verbindungen wie Acridin, Anthrachinon, Alizarin und Bitumen hergestellt. Diese Zusätze sollten bei der anschließenden Verkokung den Proben eine definiertere und reproduzierbarere Porosität ver-

leihen.

Bei der chemischen Modifizierung wurde als Ausgangskohle nur die schon erwähnte Kohle Flöz R mit dem Gehalt an Flüchtigen von 35,4% waf verwendet. Mit der auf 100 μ feingemahlene Kohle wurden Autoklavenversuche und Versuche unter Normaldruck im Dreihalskolben durchgeführt.

Bei den Autoklavenversuchen betrug die Versuchsdauer 8 h, die Versuchstemperatur in den meisten Fällen 300°C. Der Enddruck betrug bei Hydrierungen bis 290 atü, bei Alkylierungen mit Äthylen bis 220, bei Alkylierungen mit Methanol und Phosphorsäure unter Stickstoff bis 80 atü.

Bei Hydrierungen mit α -Pipecolin als Lösungsmittel vermehrte sich die Kohlesubstanz um ca. 20%. Dies kann nur mit einem Einbau des Lösungsmittels bzw. von Lösungsmittelbruchstücken in die Kohle erklärt werden.

Auf den Einbau des Lösungsmittels in die Kohle deutet der Anstieg des Stickstoffgehaltes von 1,64% der Ausgangskohle auf 2,07% waf der Reaktionskohle hin. Der H-Gehalt der mit α -Pipecolin hydrierten Kohlen stieg von 5,31% der Ausgangskohle auf 6,07% waf, der Gehalt an Flüchtigen stieg von 35,4 auf 45,3% waf.

Bei Alkylierungen mit Äthylen bestand das Reaktionsprodukt aus einer Suspension von Kohle in öliger Flüssigkeit. Dieses aus dem Äthylen entstandene Polymerisationsöl bestand nur aus n- und i-Paraffinen, wie Infrarotspektren und Gaschromatogramme zeigten. Alle olefinischen Doppelbindungen müssen also mit dem Wasserstoff aus der Kohle abgesättigt worden sein. Dies bestätigt die Auffassung von Rabe, wonach bei der Umsetzung von Äthylen mit Steinkohlen neben einer Olefinanlagerung gleichzeitig eine hydrierende Polymerisation des Olefins eintritt.

Alkylierungen mit Methanol und Phosphorsäure wurden im Autoklaven bei 200°C in einem Glaseinsatz unter Stickstoff durchgeführt. Die Reaktionskohle war gegenüber der Ausgangskohle nur wenig verändert.

Unter Normaldruck wurden die Hydrierungen mit naszierendem Wasserstoff, die Chlormethylierungen und die Nitrierungen durchgeführt. Hierbei scheint besonders die Chlormethylierungsreaktion (die schon in der Bergbauforschung Essen untersucht wurde) interessant zu sein. Gelänge es nämlich, genügend Chlormethylgruppen in die Kohle einzuführen, wäre dies ein geeignetes Ausgangsprodukt für eine Vielzahl weiterer Umsetzungen. Man könnte dann auch chlormethylierte Kohle mit unbehandelter Kohle heißverpressen und durch HCl-Abspaltung hierbei zu einem kunststoffähnlichen Produkt gelangen.

Die folgende Tabelle (Dia 1) gibt einen Überblick über die Analysenwerte der unter Normaldruck chemisch modifizierten Kohlen. Zum Vergleich hierzu sind die Werte der unbehandelten Kohle unten aufgeführt.

Bei Hydrierungen mit naszierendem Wasserstoff, der aus Zn und HCl stammte, wurde die Kohle chemisch kaum verändert, lediglich der Chlorgehalt stieg an.

Bei Chlormethylierungen mit Paraformaldehyd und HCl stieg der Chlorgehalt der Kohle bis auf 2,87% waf an. Diese Ergebnisse entsprechen früheren Versuchen der Bergbauforschung Essen.

Bei Nitrierungen mit 50%iger Salpetersäure läßt sich eine gleichzeitige Oxidation der Kohle nicht vermeiden. Der N-Gehalt erhöhte sich von 1,64 der Ausgangskohle auf 6,03, der O-Gehalt von 7,6 auf 27,5% waf. Bei den Nitrierungen vermehrte sich die Kohlesubstanz um ca. 20%. Der Gehalt an Flüchtigen verdoppelte sich

nahezu, bei allen anderen Reaktionen - außer der Hydrierung mit α -Pipecolin als Lösungsmittel - nahm der Gehalt an Flüchtigen ab.

Aus den durch Zusätze bzw. chemisch modifizierten Kohlen wurden durch Heißverpressen Kohlepreßlinge hergestellt. Die Preßbedingungen zeigt die folgende Tabelle (Dia 2). Preßlinge, hergestellt aus chemisch modifizierten Kohlen, mußten stärker abgekühlt werden, um Rißbildung zu vermeiden. Die Einfüll- bzw. Ausstoßtemperaturen betragen hier 150°C , bei Proben mit Perbunanzusatz 180°C . Die Preßtemperaturen betragen 250°C bzw. 320°C , der Preßdruck 1000 kp/cm^2 .

Von den chemisch modifizierten Kohlen ließen sich die Nitrokohlen nicht vollkommen rißfrei heißverpressen, wahrscheinlich wegen des hohen Gehaltes an Flüchtigen. Der Gewichtsschwund der Proben beim Heißverpressen betrug maximal 23%.

Die Kohlepreßlinge wurden einer Wärmebehandlung, der sogenannten Carbonisierung, unterzogen, und zwar bis 200°C in oxidierender, dann bis 1000°C in Stickstoffatmosphäre. Die Haltezeit bei 1000°C betrug eine Stunde. Da die Gasentwicklung der Kohle im Temperaturbereich von 200 bis 600°C am größten ist und hier auch die Siedepunkte der Zusatzstoffe Acridin, Anthrachinon und Alizarin lagen, betrug die Aufheizgeschwindigkeit deshalb hier nur $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Das Entweichen der flüchtigen Bestandteile aus den Kohlepreßlingen sollte eine Auflockerung des Gefüges und damit eine Vergrößerung der inneren Oberfläche bewirken. Der Gewichtsschwund der Proben beim Carbonisieren variierte zwischen 15 und 40%. Die meisten chem. modifizierten Proben, die nach dem Heiß-

verpressen einen Durchmesser von 40 mm hatten, schrumpften auf Durchmesser bis 34 mm, die durch Zusätze modifizierten Proben lieferten teilweise einen stark geblähten Koks. Die carbonisierten Proben wurden auf eine Dicke von 4, 5 mm und einen Durchmesser von 33 mm geschliffen. Beim Naßschleifen der Proben war durch den kapillaren Sog ein Entweichen feinsten Luftbläschen zu beobachten.

Von den auf einheitliche Probendicke und Durchmesser geschliffenen Platten konnte in einer modifizierten Apparatur nach Manegold und Pfenniger die Durchströmbarkeit für Gase bestimmt werden. Als Meßgas diente hierfür Luft. Die Durchströmbarkeit ist ein Maß dafür, wieviel cm^3 eines Gases pro Fläche und Zeit unter einer bestimmten Druckdifferenz durch einen porösen Körper hindurchgehen. Unter der Voraussetzung laminarer und grenzflächenfreier Strömung und der Annahme, daß sich die Viskosität des Meßgases Luft bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten nicht ändert, gilt (Dia 3):

$$D_G = \frac{V_p}{F \cdot t (p_e - p_a) (p_e + p_a) / 2}$$

V/Ft ist nichts anderes als die Strömungsgeschwindigkeit in cm/sek . Sie ergibt sich aus der durchströmten Fläche F des porösen Materials und dem Luftvolumen V , das pro Sekunde durch die Probe hindurchströmt. p ist der Barometerstand, p_e der Eintritts- und p_a der Austrittsdruck.

Aus den Werten der Durchströmbarkeit für Gase wurden die mittleren Porenradien errechnet nach:

$$r = \sqrt{24 D_G d \eta / W}$$

Darin bedeutet D_G die Durchströmbarkeit für Gase, d die Proben-
dicke, η Viskosität des Meßgases Luft und W die Porosität, die durch
den dimensionslosen Quotienten $W = H/V_p$ gegeben ist. H ist das
Volumen aller kapillaren Hohlräume in dem Volumen V_p des porösen
Materials. Das Volumen des porösen Materials konnte aufgrund eini-
ger Längenmessungen bestimmt werden, da es sich bei den Probe-
körpern um mathematisch leicht erfaßbare Formen handelte. Das
Volumen aller kapillaren Hohlräume, das aus kanal-, blasen- und
sackartigen Hohlräumen besteht, ergibt sich aus der Beziehung:

$$H = V_p - V$$

Hierin bedeutet V_p das Volumen des porösen Materials und V das
Volumen des kompakten Materials.

Setzt man die Beziehung $H = V_p - V$ ein in $W = H/V_p$, so erhält man

$$W = 1 - \frac{V}{V_p}$$

Nach Einführen der Dichten und Multiplikation mit 100 erhält man

$$W = \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_w}\right) 100 (\%)$$

Hierin bedeuten:

ρ_s : Spezifisches Gewicht des aus blasen-, sack- und kanalartigen
Hohlräumen bestehenden porösen Materials, was gleichbedeu-
tend ist mit der scheinbaren Dichte,

ρ_w : Spez. Gewicht des kompakten Materials = wahre Dichte.

Die Ermittlung der Porosität läuft also auf die Bestimmung der
scheinbaren und wahren Dichten hinaus.

Die Bestimmung der scheinbaren Dichten erfolgte durch Wiegen und Volumenbestimmungen der Kohlefilterplatten, die Bestimmung der wahren Dichten erfolgte im Pyknometer mit Methanol als Verdrängungsflüssigkeit.

Die folgende Tabelle (Dia 4) zeigt einige D_G -Werte der Kohlefilterplatten und zum Vergleich hierzu D_G -Werte handelsüblicher Filtersteine und Filterpapiere. Die D_G -Werte bei Flöz Katharina als Ausgangskohle - das sind die Werte in den Klammern - liegen bei sonst gleichen Zusätzen immer höher. Die höchsten gemessenen D_G -Werte liegen in der Größenordnung handelsüblicher Filterpapiere. Die D_G -Werte der chemisch modifizierten Kohlen liegen im allgemeinen beträchtlich niedriger als die D_G -Werte der durch Zusätze modifizierten Kohlen. Hieraus könnten sich unterschiedliche Anwendungsbereiche ergeben.

Wie sich herausstellte, bestand kein Zusammenhang zwischen den D_G -Werten, den Porositäten und den daraus ermittelten mittleren Porenradien. Dies ist insofern nicht verwunderlich, da die Porosität nichts über den jeweiligen Beitrag der kanal-, sack- und blasenartigen Hohlräume am gesamten Hohlraumssystem aussagt. Zwei Proben gleicher Porosität können somit verschiedene D_G -Werte besitzen, wenn die eine Probe vorwiegend durchströmbare Kanalporen und die andere Probe mehr nicht durchströmbare, sack- bzw. blasenförmige Poren besitzt.

In bezug auf Trenneigenschaften eines porösen Materials sind die D_G -Werte m. E. aussagekräftiger als die Angaben von Porositäten, da ja blasen- bzw. sackförmige Poren nicht auszuschließen sind. In der folgenden Tabelle (Dia 5) sind D_G -Werte, die daraus resultierenden mittleren Porenradien und Porositäten einander gegen-

übergestellt. Bei fallenden D_G -Werten nehmen auch die mittleren Porenradien ab. Proben gleicher Porosität können jedoch, wie schon erwähnt, unterschiedliche D_G -Werte und Porenradien besitzen.

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung erfolgte mit dem Quecksilberporosimeter. Der Radius der Poren, die bei einem bestimmten Druck durchdrungen werden, kann mit einer einfachen Formel bestimmt werden nach:

$$r = \frac{75000}{p}$$

Hierin bedeuten r der Porenradius in Å und p der angewandte absolute Druck. Es wurden Drücke von 150 bis 1500 bar auf die Proben ausgeübt. Ein Kreisblattschreiber registrierte die Drücke und gleichzeitig die Eindringtiefe des Quecksilbers im Dilatometerrohr. Mit dem Quecksilberporosimeter konnten Porenradien zwischen 75 und 75000 Å bestimmt werden.

Das folgende Diagramm (Dia 6) zeigt Porenverteilungskurven von Kohlefilterplatten aus Flöz R, 10% Perbunan und den Zusätzen Acridin, Alizarin und Bitumen. Hierbei sind auf halblogarithmischem Papier auf der Ordinate (gewöhnliche Millimeterteilung) die Volumenprozent der Poren mit einem Radius $< R$ und auf der Abszisse (logarithmische Teilung) die dazugehörigen Porenradien in Å aufgetragen.

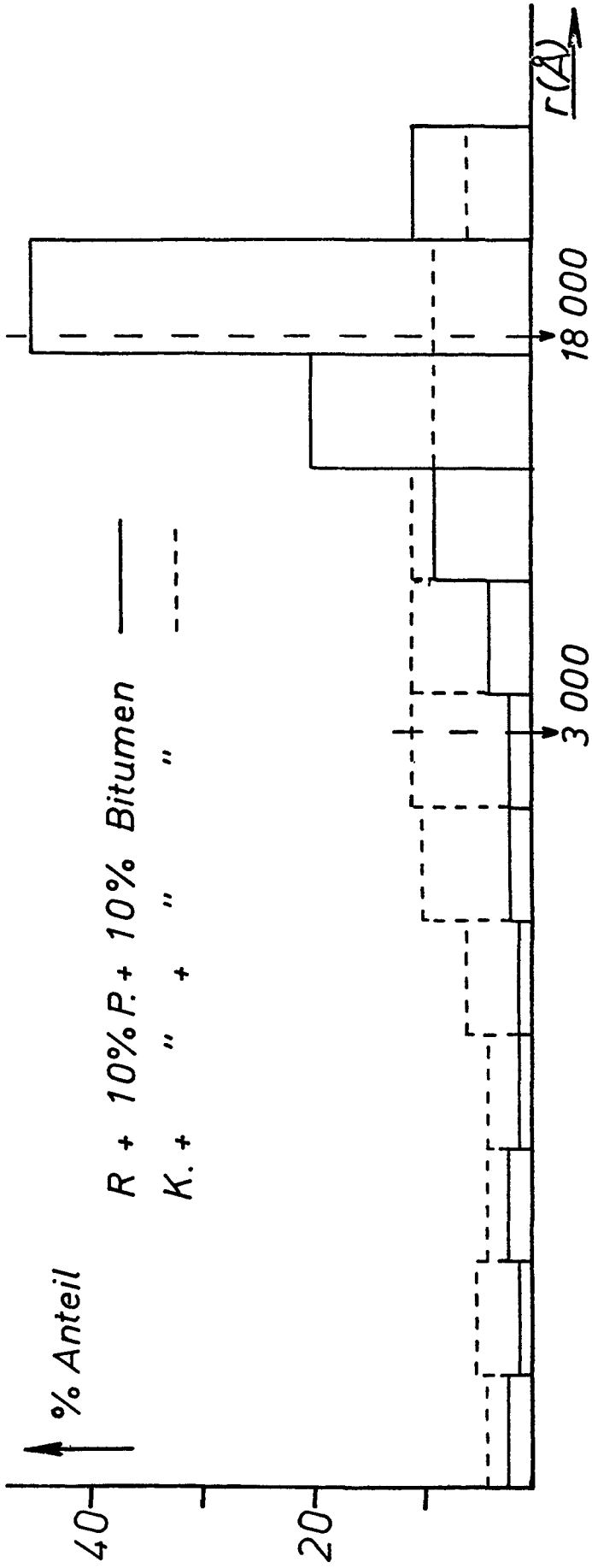
Das nächste Dia (Dia 7) zeigt einige Porenverteilungskurven von Kohlefilterplatten, die aus chemisch modifizierten Kohlen hergestellt waren. Wenn man diese Porenverteilungskurven mit denen des vorigen Dias vergleicht, so sieht man, daß die Kurven (bis auf die Kurve mit Äthylen) nach links verschoben sind, d. h. der %-Anteil an kleineren Porenradien größer ist.

Aus den Porenverteilungskurven wurden die mittleren Porenradien graphisch ermittelt. Hierzu wurden aus den Porenverteilungskurven Treppenpolygone erstellt, indem die x-Achse in Intervalle eingeteilt wurde und auf der y-Achse der %-Anteil der Poren, die in einem Intervall liegen, aufgetragen wurden. Die Summe der Flächen der einzelnen Treppenstufen dividiert durch zwei ergibt auf der x-Achse den Wert für den mittleren Porenradius. Das folgende Bild (Dia 8) zeigt zwei Treppenpolygone mit den hieraus ermittelten mittleren Porenradien. Flöz R hat die durchgezogene, Flöz Katharina die gestrichelte Linie. Es ist sehr anschaulich gezeigt, daß der %-Anteil der Poren zwischen 75 und 75000 Å bei Flöz Katharina in diesem Falle ziemlich gleichmäßig verteilt ist, bei Flöz R hingegen bis etwa 3000 Å der %-Anteil der Poren sehr gering ist, dann stark ansteigt und wieder abfällt.

Es muß noch gesagt werden, daß die graphisch ermittelten mittleren Porenradien nicht mit den aus den D_G -Werten rechnerisch bestimmten mittleren Porenradien übereinstimmen können, da bei der graphischen Methode nur Poren zwischen 75 und 75000 Å berücksichtigt wurden, bei der rechnerischen Methode hingegen der Mittelwert aus allen durchströmbareren Poren, d. h. auch den Poren < 75 und den Poren > 75000 Å gebildet wurde.

Die bisher durchgeführten Versuche haben gezeigt, daß es möglich ist, sowohl durch Zusätze als auch chemisch modifizierte Kohlen zu runden Platten heißzuverpressen und anschließend zu carbonisieren. Die hierbei entstehenden porösen Platten könnten wegen ihrer unterschiedlichen mittleren Porenradien für verschiedene spezifische Trennprozesse eingesetzt werden. Es ist z. B. daran gedacht, ein Gasgemisch aus zwei Komponenten (z. B. H_2 und CH_4) durch eine Kohlefilterplatte bzw. durch mehrere hintereinandergeschaltete Kohlefilterplatten hindurchzuschicken und dadurch eine Komponente anzureichern.

<u>durch Zusätze modifizierte Kohle</u>	D_G [cm/sek g/cm ²] 10 ⁻⁴
Flöz R (Kath.) + 10% Perb.	137 (4900)
" + 10% Acridin	148 (2290)
" + " Anthrachinon	2 (6)
" + " Alizarin	3 (410)
" + " Bitumen	52 (8010)
<u>chemisch modifizierte Kohle</u>	
Alkylierung mit CH ₃ OH + H ₃ PO ₄ (Autoklav)	20 - 28
Chlormethylierung	7 - 11
Hydrierung mit nasc. H	12 - 21
"Porolith-Filtersteine"	27600 - 54600
Filterpapiere (Schleicher & Schüll)	ca. 6000
Kröger Funk	Durchströmbarkeit für Gase BC RWTH AC



Kröger	Treppenpolygone	BC
Funk		RWTH AC

Kohle-Zusatzstoff	$D_G \cdot 10^{-4}$ (cm/sek g/cm ²)	r (Å)	Porosität (%)
Flöz K. + 10% P. + 10% Bitumen	8010	530 000	69
Flöz K. + "	4900	420 000	60
Flöz K. + " + 10% Acridin	2290	400 000	69
Flöz K. + " + 10% Alizarin	410	160 000	37
Flöz R. + " + 10% Acridin	148	86 000	48
Flöz R. + "	137	77 000	50
Flöz R. + " + 10% Bitumen	52	47 000	49
Flöz K. + " + 10% Anthrachinon	6	18 000	45
Flöz R. + " + 10% Alizarin	3	13 000	32
Flöz R. + " + 10% Anthrachinon	2	12 000	33
Kröger	D_G -Werte, mittlere Porenradien und Porositäten		BC
Funk			RWTH AC

Durchströmbarkeit für Gase: $D_G = \frac{V_p}{F t (P_e - P_a) (P_e + P_a)^{1/2}} \quad [\text{cm} / \text{sek} \cdot \text{g} / \text{cm}^2]$

mittlerer Porenradius: $r = \sqrt{24 D_G d \eta / W} \quad [\text{cm}]$

Porosität: $W = H V_p \quad [\text{dim.} \cdot \text{los}]$

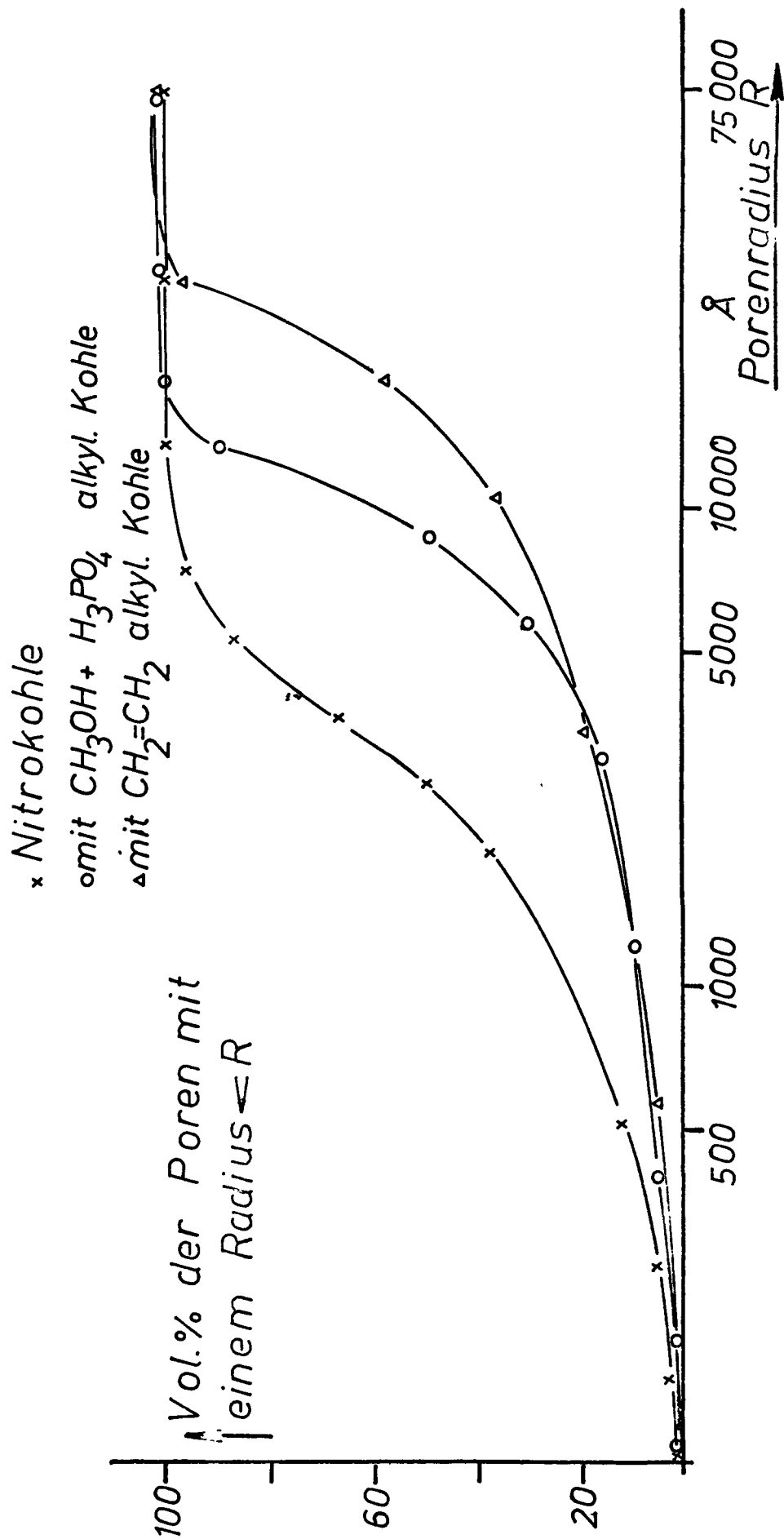
Volumen aller Poren: $H = V_p - V \quad [\text{cm}^3]$

Porosität: $W = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_w} \cdot 100 \quad [\%]$

Kröger
Funk

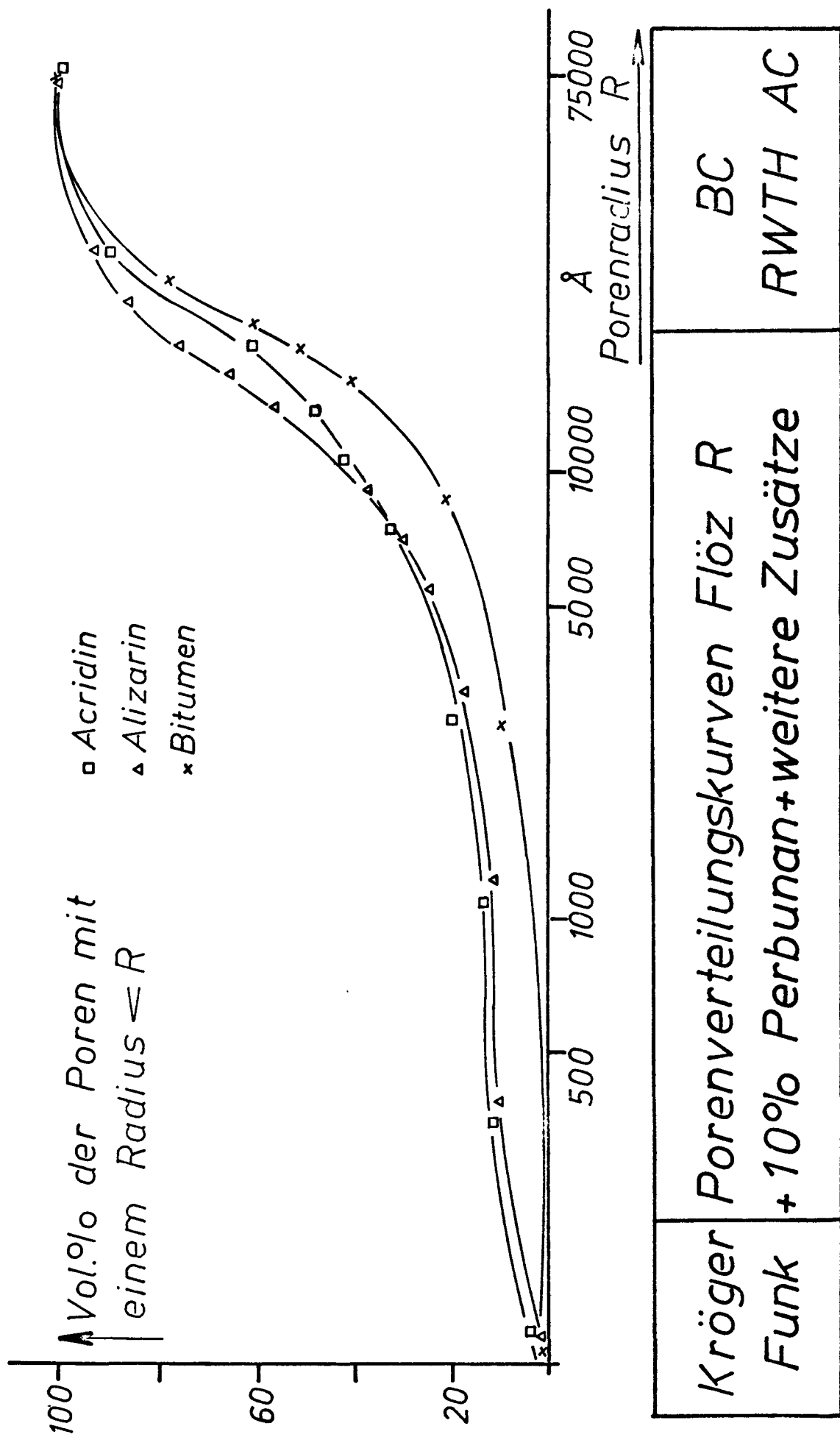
BC

RWTH AC



Kröger Funk	Porenverteilungskurven chemisch modifizierter Kohlen	BC RWTH AC
----------------	---	---------------

durch Zusätze-	chem. modifizierte Kohle
Aufheizgeschwindigkeit: 9 °C/min.	2 °C/min. (neue Heizung)
Abkühlgeschwindigkeit: 4 "	4 "
Einfüll- bzw. Ausstoßtemp.: 180 °C	150 °C
Preßtemperatur: 320 °C	250 °C
Preßdruck: 1000 k _{pl} cm ²	1000 k _{pl} cm ²
Kröger Funk	Preßbedingungen
	BC RWTH AC



	C %waf	H %waf	N %waf	Cl %wf	O Diff. %waf	Flüchtige %waf
Hydrierung (nasc. H)	83.5 81.8	5.25 5.03	1.58 1.53	0.57 0.89	8.0 9.7	33.1 33.6
Chlormethylierung	79.1 79.7	5.20 4.81	1.37 1.46	2.87 2.51	9.9 10.0	34.6 33.7
Nitrierung	62.4	3.51	6.03	0.04	27.5	64.9
Ausgangskohle	83.9	5.31	1.64	0.07	7.6	35.4
Kröger Funk	Analysenwerte chem. modifizierter Kohlen					BC RWTH AC

Herstellung und Beurteilung von gereinigten
Steinkohlenteerpechen und Spezialkoxsen.

von Dr. E. Wolff und Dr. J. Romey -
Bergbau-Forschung GmbH, Essen -

Steinkohlenteerpeche werden in der Elektroindustrie als Binde- oder Imprägniermittel bzw. nach Verkokung in der Pechkokerei oder im Delayed Coker in Form von Koks verwendet. Auf Grund der im Pech vorhandenen anorganischen Verunreinigungen, evtl. auch Ruß, wird das Entstehen einer Nadeltextur im Koks verhindert. Diese Nadeltextur ist wichtig für die Isotropie einer fertigen Elektrode in bezug auf die Wärmedehnung. Die Verunreinigungen führen außerdem zu Störstellen in der fertigen Elektrode und setzen die elektrische Leitfähigkeit herab.

Um die Qualität von Steinkohlenteerpechen zu verbessern und zu hochwertigeren Ausgangsprodukten zu gelangen, sind in der Literatur schon verschiedene Verfahren beschrieben worden, die jedoch in erster Linie zum Ziel hatten, die Koksausbeuten zu erhöhen.

Bei der BF ist ein Verfahren entwickelt worden, die Verunreinigungen aus dem Ausgangsprodukt zu entfernen und so zu hochwertigen Bindepechen und Needle-Koxsen zu gelangen.

Nach diesem Verfahren wird das verunreinigte Pech mit einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Teeröldestillat mittlerer Siedelage im Mischungsverhältnis 1 : 2, unter Rühren bei 120 ° aufgelöst und daran anschließend durch einen Separator gegeben. Im Separator werden die Verunreinigungen praktisch vollständig abgetrennt. Bei dem Gerät handelt es sich um eine schnellaufende Spezialzentrifuge, bei der die Drehzahl der Trommel in Abhängigkeit von den spez. Gewichten des Schleudergutes und des ausgeschleuderten Feststoffes festgelegt wird und in unserem Falle bei 10 000 U/min lag. Voraussetzung für eine Separierung ist, daß die einzelnen Komponenten des Schleudergutes sich mechanisch trennen lassen, unterschiedliche spez. Gewichte haben und nicht emulgiert sind.

Während der Versuche wird der Separator alle 10 Minuten teilentschlamm, nach Durchlauf einer 100 ltr.-Charge schließt sich eine Vollentschlammung an, wobei das Gerät vollständig mit Lösungsmittel durchgespült wird.

Die separierte Lösung gelangt zunächst durch 3 Filterkerzen, die als Sicherheit (bei eventuellem Ausfall des Separators) zusätzlich installiert sind, in einen Vorratskessel und wird von dort auf den Dünnschichtverdampfer gegeben. Im Dünnschichtverdampfer wird das Lösungsmittel vollständig abgetrennt und kann im Kreislauf in den Anrührbehälter zurückgefahren werden.

Der gereinigte Pechextrakt wird in flüssiger Form aus dem Dünnschicht-Verdampfer abgezogen, gekühlt und in Fässer abgefüllt. Der aus dem Separator abgezogene Rückstand kann in einem Schaufeltrockner aufbereitet werden, wobei das Lösungsmittel zurückgewonnen wird. Der Rückstand ist dann trocken und rieselfähig und kann verbrannt werden. Eine zweite Möglichkeit besteht in der Auftrennung des Rückstandes mit einem zweiten Lösungsmittel, z.B. Toluol, in Asche-Verunreinigungen, Pechextrakt und Teerölestillat. Das Aufbereitungsverfahren ist zwar aufwendiger, jedoch wird hierbei sowohl das Lösungsmittel als auch der Pechextrakt quantitativ zurückgewonnen.

Das folgende Bild 1 zeigt das Fließschema der Anlage, ein weiteres Bild 2 gibt eine Bilanz der Stoffströme, die auf Grund eines mehrwöchigen Dauerversuches bei einem Durchsatz von 150 kg/d aufgestellt wurden, wieder.

In einer zweiten Entwicklungsstufe, die noch nicht abgeschlossen ist, wird nun versucht, Pech ohne Zugabe von Lösungsmitteln durch Druckfiltration zu reinigen. Nach dieser Verfahrensweise werden ebenso mineralstofffreie Bindepeche und Kokse erhalten, die die Qualität lösungsmittelbehandelter Peche noch übersteigen, weil von vornherein jede etwaige chemische Reaktion von Pechen und Lösungsmitteln verhindert wird.

Peche mit einem E.P. von 70 °C lassen sich nach dem Filtrationsverfahren bei 250 °C und 10 bar Druck filtrieren, wobei die Viskosität der Pechschmelze in diesem Temperaturbereich bei 10 - 50 cP liegt. Zum Aufbau eines wirksamen Filterkuchens kann es nützlich sein, dem Ausgangspech etwa 5 % Kieselgur zuzusetzen. Möglich ist auch die Filtration über eine Anschwemmschicht aus Kieselgur.

Wie eingangs erwähnt wurde, soll aus diesen Pechen ein möglichst hochwertiger Spezialkoks für die Elektrodenindustrie hergestellt werden. Derartige Kokse sollen großflächig anisotrop sein und eine sogenannte Nadeltextur besitzen.

Es war daher erforderlich, eine Schnellbeurteilung für die gereinigten Steinkohlenteerpeche zu finden, um ihre Eignung für die Herstellung solcher Spezialkokse zu überprüfen.

Ausgehend von den Untersuchungen von BROOKS und TAYLOR (1966) bot sich eine Beurteilung mit Hilfe des Mikroskopes an. Dabei nutzt man die Eigenschaft von Pechen, während der Verkokung in der plastischen Zone Mesophasen zu bilden, s. Bild 3. Dabei handelt es sich um sphärische Körper, die infolge einer Vorzugsorientierung der aromatischen Kohlenstoffverbindungen anisotrop sind. Diese Mesophasen sind in eine "amorphe" Restpechmasse eingebettet. Sie wachsen mit fortschreitender Temperatur zu größeren anisotropen Bereichen zusammen, die die Voraussetzung sind für die Ausbildung der Anisotropiebereiche im Koks. Enthalten die Peche unlösliche Bestandteile, so sind die Mesophasen von derartigen Partikeln umgeben. Das nahtlose Zusammenwachsen der Mesophasen wird dadurch behindert. Der Koks weist eine kleinflächigere Anisotropie auf. Das geübte Auge erkennt unter dem Mikroskop noch die Verunreinigungen im Koks wieder.

Mit Hilfe des Mikroskopes ist es also möglich, den Reinheitsgrad von Pechen zu beurteilen und Aussagen über die zu erwartende Anisotropie der Kokse zu machen.

Dabei wird folgendermaßen vorgegangen: Die Steinkohlenteerpeche werden in einem Tiegel in streng inerte Atmosphäre bei 400 °C in einen Ofen eingesetzt. Nach ca. 30 min. hat der Ofen die erforder-

liche Endtemperatur von 425 °C erreicht. Bei dieser Endtemperatur werden die Pechproben 4 Stunden lang belassen. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur werden von den Proben Anschliffe für die mikroskopische Untersuchung angefertigt. Die Wirksamkeit des Filtrationsverfahrens zur Reinigung von Pechen soll nun anhand einiger Beispiele erläutert werden.

Im Bild 4 sind die Mesophasen sowie die dazugehörenden Kokse aus der Langzeitverkokung von einem gereinigten Weich- und Hartpech gegenübergestellt. Die angekokten Pecher zeigen sauber ausgebildete Mesophasen, ein Zeichen dafür, daß der Reinigungsprozeß gelungen ist. Die Verkokung ergibt in beiden Fällen einen großflächig anisotropen Koks mit einer Nadeltextur. Bemerkenswert ist ein Vergleich der Auslöschungsschärfe bei den Anisotropiebereichen der beiden Kokse. Der Weichpech-Koks weist einen weniger undulösen Umschlag der Hell-/Dunkelbereiche auf als der Hartpechkoks. Dieser löscht undulöser auf, was ein Zeichen einer etwas schlechteren Textur ist. Bei dem Koks aus Weichpech liegt eine statistisch bessere Verteilung der graphitähnlichen Schichten um die Nadelachse vor und damit auch eine bessere Textur. Über derartige Untersuchungen von Koks-texturen und Eigenschaften von Elektroden wurde bereits auf dem 14. Round-table Gespräch 1971 berichtet.

Bild 5 zeigt die Mesophasen und die dazu gehörenden Kokse von Pechmischungen. Das Weichpech wurde mit 15 bzw. 20 % Hartpech gemischt, um eine Erhöhung des Erweichungspunktes zu erzielen. Die Mischungen wurden durch Filtration gereinigt. Die Reinigung der Pechmischungen ist gelungen, wie die Ausbildung der Mesophasen erkennen läßt. In beiden Fällen entsteht ein großflächig anisotroper Koks mit Nadeltextur. Auch hier muß auf die Unterschiede in der Auslöschungsschärfe der Anisotropiebereiche in den Koksen aufmerksam gemacht werden. Der "Weichpechreichere" Koks löscht weniger undulös aus. Es liegt die Vermutung nahe, daß der etwas höhere Anteil an Hartpech in der Ausgangsmischung die Textur dieses Kokses ein wenig nachteilig beeinflusst. Es bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten, diese Schlußfolgerung zu erhärten.

Das Bild 6 zeigt 2 verschiedene Ausbildungsformen von Mesophasen. Der größte Teil der angekokten Pechkörner weist sauber ausgebildete Mesophasen auf. Daneben beobachtet man jedoch auch randlich verunreinigte Mesophasen. Daraus kann man schließen, daß der Koks überwiegend großflächig anisotrop mit nadeliger Textur sein wird. Daneben müssen jedoch auch kleinflächige Anisotropieeffekte auftreten, was der Fall ist, wie man in Bild 6 sieht. In die kleinflächigen Anisotropiebereiche sind punktförmig aussehende Bereiche eingelagert, die auf die verunreinigte Pechphase zurückzuführen sind.

Es war bekannt, daß während der Filtration eine Störung eingetreten war, die durch die mikroskopische Beurteilung bestätigt werden konnte.

Nachdem das Filtrationsverfahren erfolgreich an Pechen aus Steinkohlenteeren erprobt war, wurde dieses Verfahren auf Peche, die aus Schwelteeren aus der Kohle-Druck-Vergasung stammten, ebenfalls angewendet.

Wie in dem Bild 7 zu sehen ist, waren die Mesophasen anders ausgebildet. Sie waren, soweit sie überhaupt isoliert vorkamen, wesentlich kleiner. Die meisten waren bereits zu \pm großen, kleinflächig anisotropen Komplexen zusammengelagert. Das deutete auf einen Koks mit kleinerflächigen Anisotropiebereichen hin. Andererseits konnte man von der Reinheit der Mesophasen auf die Entstehung eines großflächig anisotropen Kokses mit nadeliger Textur schließen. Tatsächlich beobachtet man 2 Ausbildungsformen bezüglich der Anisotropie im Koks. Einmal erkennt man feinkörnig anisotrope, ungeordnete Bereiche. Zum anderen ist die Anisotropie mittel-großflächig ausgebildet mit nadeliger Anordnung bzw. Textur. Diese Bereiche sind allerdings nicht so großflächig ausgebildet wie in den Pechkoksen aus Steinkohlenteeren. Ihre Eignung für die Herstellung von Elektrodenkoksen muß noch untersucht werden.

Wir hoffen anhand dieser Beispiele gezeigt zu haben, daß durch eine mikroskopische Beurteilung von Mesophasen in angekokten Pechen auf die Anisotropie und damit auch auf die Textur von Koksen geschlossen werden kann, um ihre Eignung für die Elektrodenherstellung zu beurteilen.

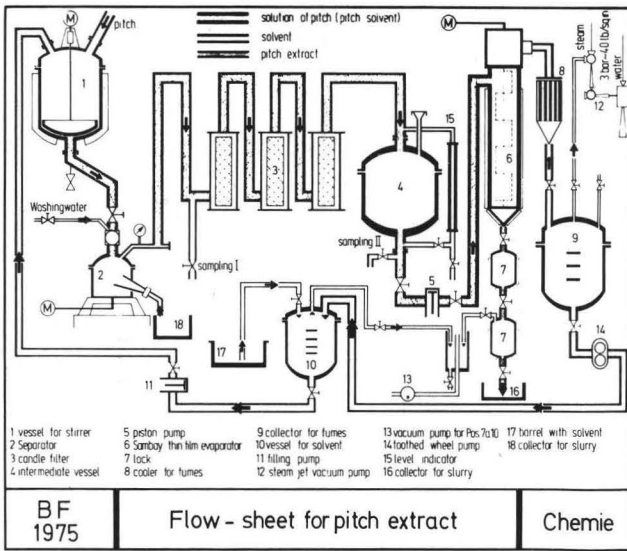


Bild 1

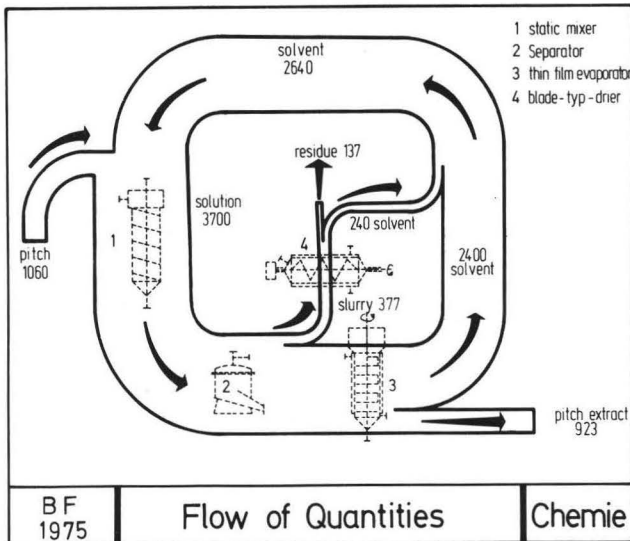


Bild 2

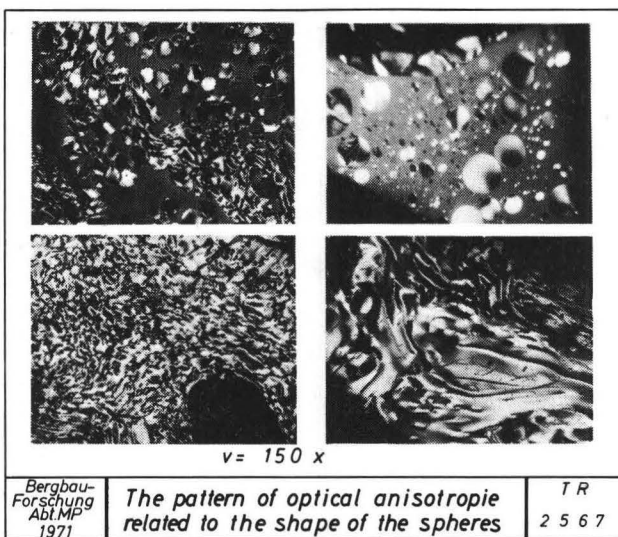


Bild 3

(TR 2567)

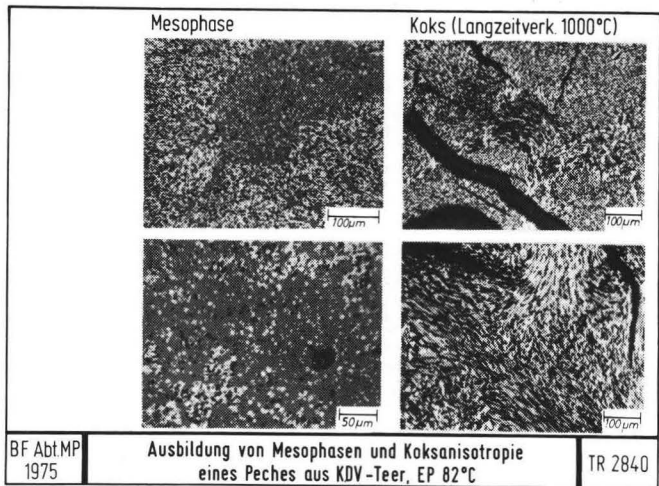


Bild 4
(TR 2843)

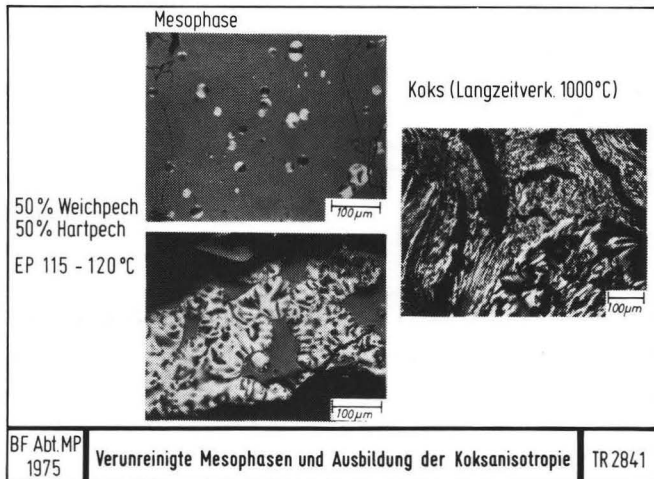


Bild 5
(TR 2842)

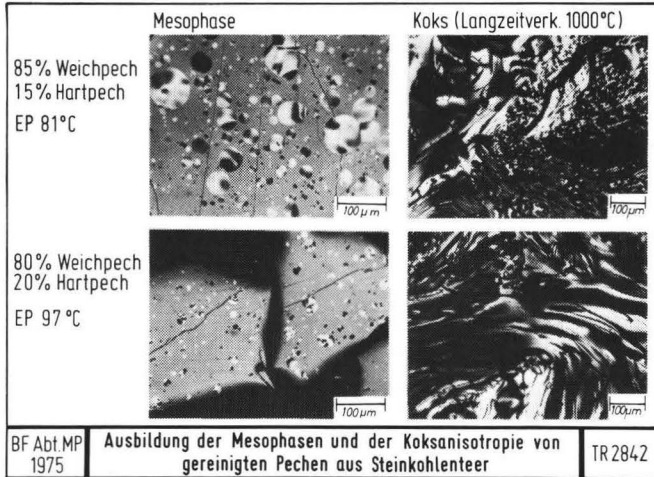


Bild 6
(TR 2841)

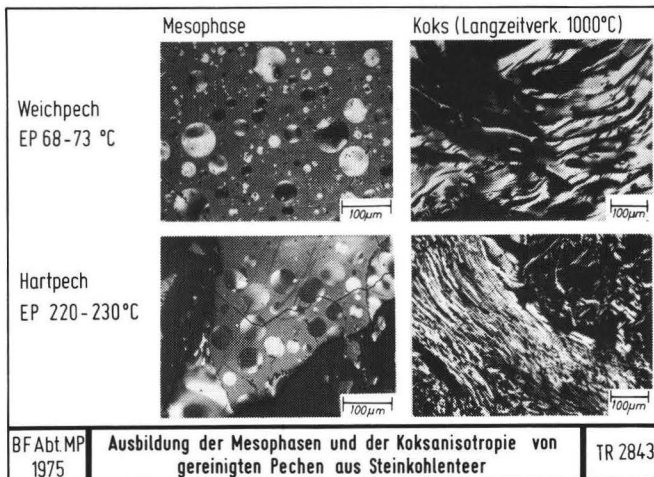


Bild 7
(TR 2840)

UTILISATION DU CHARBON ACTIF EN COUCHE EPaissePOUR L'EPURATIOND'EFFLUENTS GAZEUX MALODORANTS

M. NOMINÉ

Les publications traitant du problème général d'élimination des odeurs citent fréquemment, comme méthode utilisable, l'adsorption sur charbon actif. Il existe cependant, à notre connaissance, peu de réalisations pratiques dans ce domaine et l'on manque de données concernant l'efficacité de la désodorisation par les charbons actifs et l'intérêt économique du procédé.

C'est pourquoi nous avons entrepris, avec l'aide financière des Communautés européennes, une étude portant sur les possibilités d'utilisation du charbon actif en couche épaisse pour l'épuration d'effluents industriels malodorants. Au cours de cette étude, on examinera d'une part les problèmes liés à l'adsorption (efficacité, durée de vie de la couche ...) et les problèmes liés à la désorption et à la destruction du désorbat.

La présente communication donne quelques résultats obtenus sur des effluents industriels réels.

...

I. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION D'ESSAI

L'installation utilisée se présente sous la forme d'un réacteur métallique vertical de section carrée (22 cm × 22 cm). Le charbon actif est disposé à l'intérieur dans des paniers amovibles formant quatre couches superposées de 5, 10, 10 et 25 cm, séparées par des intervalles de 1 cm environ. Des piquages aménagés dans chacun de ces intervalles permettent d'effectuer des prélèvements de gaz.

L'installation est prévue pour traiter 50 m³/h d'air pollué, ce qui correspond à une vitesse de passage apparente à travers la couche de 0,3 m/s.

Le charbon utilisé est le charbon CECA AC 35 - 3 mm utilisé couramment dans les installations de récupération de solvants. La charge totale de charbon est de 8 kg environ.

II. METHODES ET MOYENS DE MESURE

Le premier problème qui se pose lors d'un essai sur effluent réel est de vérifier que l'adsorption sur charbon actif est une technique efficace de désodorisation. Il faut donc disposer de moyens permettant d'évaluer cette efficacité.

Nous utilisons conjointement deux méthodes : l'olfactométrie et l'analyse chimique.

L'olfactométrie est pratiquée avec un appareil réalisé au CERCHAR sur le principe de la dilution contrôlée d'une partie aliquote de l'effluent malodorant par de l'air sans odeur. L'opérateur respire ce mélange, note le rapport de dilution à partir duquel une odeur devient perceptible et donne une appréciation sur la nature de cette odeur. Cette opération, pratiquée avant et après le système épurateur, permet de chiffrer le taux de réduction de l'odeur. Elle présente toutefois l'inconvénient d'être très subjective et il est nécessaire de la compléter par des méthodes analytiques.

Les effluents industriels sont en général de composition très complexe et le coût de l'identification et du dosage de toutes les espèces chimiques serait prohibitif. Nous nous limitons au dosage d'un certain nombre de composés connus pour leur caractère malodorant :

- produits soufrés : (H_2S , mercaptans, sulfures ...) pour lesquels nous disposons d'un chromatographe automatique avec détection par photométrie de flamme.

- produits azotés (ammoniac, amines ...) par chromatographie en phase gazeuse avec détection spécifique (conductimètre de Hall) après piégeage dans une solution acide.

- aldéhydes : par chromatographie en phase gazeuse après fixation dans une solution bisulfite.

- acides organiques : par chromatographie en phase gazeuse après piégeage dans une solution basique.

Les prélèvements et dosages relatifs à la phase gazeuse sont effectués en général simultanément en amont et en aval du réacteur d'adsorption. Ils peuvent être également effectués dans les espaces séparant les différentes couches de charbon. On peut suivre ainsi l'évolution au cours du temps des concentrations en polluants dans la phase gazeuse en contact avec le charbon.

Nous utilisons également un autre moyen pour contrôler le degré d'avancement de l'adsorption. En effet, il est possible de prélever, à intervalles de temps définis, de petites quantités de charbon actif dans les différents paniers. Ce charbon est désorbé à chaud sous vide. Les produits libérés sont récupérés par condensation sur paroi froide et peuvent être analysés suivant différentes techniques : analyse élémentaire (carbone, soufre, azote), séparation chromatographique avec dosage par détecteur sélectif (soufre, azote) ou identification par couplage avec la spectrométrie de masse.

III. RESULTATS OBTENUS

Deux effluents gazeux industriels ont fait l'objet d'essais : un effluent collecté dans une station d'épuration d'eaux urbaines et un effluent d'une usine de traitement de déchets animaux. Seuls les problèmes d'adsorption (efficacité, durée de vie ...) ont été abordés pour l'instant. Nous étudierons dans un avenir proche les possibilités de désorption et de destruction des désorbats.

III.1 Effluent collecté dans une station d'épuration d'eaux urbaines

Les essais ont été réalisés au moyen d'un ensemble comprenant en série une colonne de lavage par pulvérisation d'eau sur un garnissage d'anneaux Raschig et le réacteur d'adsorption déjà décrit. Un lavage des gaz avant leur passage sur

le charbon actif nous a paru nécessaire étant donné les fortes concentrations en ammoniac dans l'effluent gazeux. En effet, l'ammoniac n'est pas retenu sur le charbon actif et aurait pu perturber les mesures olfactométriques à la sortie du réacteur d'adsorption.

III.1.1 Etude du rendement d'épuration

La durée totale de l'essai a été de 70 heures pendant lesquelles le rendement global (lavage + adsorption) à l'égard de l'ammoniac, de l'hydrogène sulfuré et du méthylmercaptopan a été pratiquement de 100 %.

En ce qui concerne les aldéhydes de C₄ à C₆, le rendement d'épuration est encore supérieur à 90 % à la fin de l'essai. En revanche, il est pratiquement nul dès les premières heures de fonctionnement pour l'acétaldéhyde et le crotonaldéhyde. Ce phénomène est normal en ce qui concerne l'acétaldéhyde, étant donné son bas poids moléculaire ; il est plus difficile à comprendre pour le crotonaldéhyde, et nous n'avons pu y trouver d'explication satisfaisante.

L'odeur résiduelle à la sortie de l'ensemble épurateur est celle de l'acétaldéhyde (pomme pourrie).

III.1.2 Etude de l'état de saturation du charbon

A la fin de l'essai, des échantillons de charbon prélevés à différents niveaux dans la couche ont été dégazés sous vide. L'analyse des produits désorbés a donné les résultats suivants :

Analyse élémentaire :

Les figures 1 et 2 donnent la répartition du carbone, du soufre et de l'azote dans le charbon actif en fonction de la distance à l'entrée de la couche et permettent d'évaluer l'ordre de grandeur de la durée de vie. En effet, la concentration en polluants à mi-couche étant encore très faible, on peut admettre, avec les hypothèses habituelles sur l'évolution de la zone de transfert à travers la couche en fonction du temps, que la durée de vie probable est au moins d'une centaine d'heures.

Identification et dosage des produits désorbés :

Les produits désorbés ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse. La plupart ont été identifiés et certains ont été dosés. Les résultats relatifs aux aldéhydes sont reportés sur la figure 3 qui donne leur répartition dans la couche de charbon.

Tant que les courbes ont une allure normale décroissante (iso-valéraldéhyde, méthyléthylcétone, isobutyraldéhyde, valéraldéhyde ...), on peut être assuré que les teneurs correspondantes dans les gaz sont notablement inférieures aux teneurs à l'entrée.

Lorsque la répartition est au contraire quasi constante (acétaldéhyde et propionaldéhyde), les teneurs à l'entrée et à la sortie doivent être du même ordre de grandeur. Ces résultats confirment les observations faites lors des dosages de la phase gazeuse. Notons également que l'application du couplage chromatographie-spectrométrie de masse aux produits désorbés a permis d'identifier un grand nombre de composés.

III.1.3 Etude de la désorption

Cette étude n'a pas encore été abordée. Certaines observations effectuées lors de la désorption des échantillons prélevés à différents niveaux dans la couche laissent cependant présager quelques difficultés. En effet, nous avons constaté dans les produits désorbés la présence de soufre élémentaire et de composés de haut poids moléculaire. Il est à craindre que la vapeur basse pression soit inopérante pour chasser ces produits qui, s'accumulant sur le charbon, risquent de diminuer sa capacité d'adsorption.

III.2 Effluent collecté dans une usine de traitement de déchets animaux

L'étude est actuellement en cours. Nous donnons ici quelques résultats relatifs au premier essai, réalisé sans lavage préalable des gaz, et dont la durée totale a été de 176 heures.

III.2.1 Etude du rendement d'épuration

Les techniques de mesure mises en oeuvre ont été uniquement l'olfactométrie et le dosage des produits soufrés.

Les mesures olfactométriques ont montré que le rendement d'épuration était d'environ 90 % et ont permis de mettre en évidence, dans les gaz sortant du charbon actif, la présence de composés à odeur de poisson (triméthylamine) et d'aldéhydes qui ne sont pas retenus par le charbon.

Les dosages de produits soufrés ont donné les résultats suivants :

Durée de fonctionnement	Rendement d'épuration
26 h	≈ 100 %
49 h	≈ 100 %
50 h	≈ 98 %
91,5 h	≈ 92 %
138,5 h	≈ 90 %

Tableau 1 -- Dosage des produits soufrés

Le rendement d'épuration vis-à-vis des produits soufrés est encore très bon après 138 heures de fonctionnement. Toutefois, la durée de vie effective de la couche doit être considérée comme atteinte beaucoup plus tôt. En effet, le procédé de fabrication générateur d'odeurs est caractérisé par des émissions périodiques importantes et de courte durée (ouverture d'autoclaves). Pendant ces périodes de forte pollution, malgré un rendement de fixation sur le charbon de l'ordre de 90 %, les concentrations en produits soufrés à la sortie dépassent les valeurs que l'on peut tolérer. La durée de vie pratique serait ainsi comprise entre 50 et 90 heures environ.

III.2.2 Etude de l'état de saturation du charbon

Des prélèvements de charbon ont été effectués dans les différents paniers au bout de 87 heures et 176 heures de fonctionnement. Les échantillons ont été dégazés et analysés comme indiqué plus haut.

Analyse élémentaire

Les figures 4, 5 et 6 donnent la répartition du carbone, du soufre et de l'azote dans les différentes couches. Leur examen permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

Les concentrations en carbone et azote varient peu en fonction de la distance à l'entrée de la couche. Cela indique que les familles de produits correspondantes sont essentiellement constituées de composés légers peu adsorbables et que les concentrations en phase gazeuse à l'entrée et à la sortie sont du même ordre de grandeur. C'est le cas, par exemple, pour l'acétaldéhyde et la triméthylamine.

La répartition du soufre en revanche indique une bonne efficacité du charbon vis-à-vis des produits soufrés. L'évolution de la répartition entre $t = 87$ heures et $t = 176$ heures permet d'estimer la longueur de la zone de transfert à 25 cm environ, ce qui justifie a posteriori le choix d'une épaisseur totale de couche de 50 cm.

Identification et dosage des produits désorbés

De nombreux composés ont été identifiés. En ce qui concerne les produits soufrés, il semble que le composé majoritaire soit le diméthylsulfure.

III.2.3 Etude de la désorption

Cette étude sera entreprise dans un avenir proche. Comme dans le cas du premier effluent étudié (station d'épuration d'eaux résiduaires), on a constaté la présence de produits lourds dont la désorption par vapeur basse pression risque de poser des problèmes.

IV. CONCLUSION

Les essais d'adsorption sur charbon actif effectués sur un effluent collecté dans une station d'épuration d'eaux urbaines et un effluent d'une usine de traitement de déchets animaux ont montré que cette technique pouvait être un moyen efficace de désodorisation. Il est toutefois nécessaire de lui adjoindre un lavage permettant d'éliminer les produits azotés légers (ammoniac, triméthylamine ..) qui ne sont pas retenus sur le charbon actif. L'étude se poursuivra par l'examen des possibilités de désorption par vapeur basse pression et des différents moyens de détruire les désorbats.

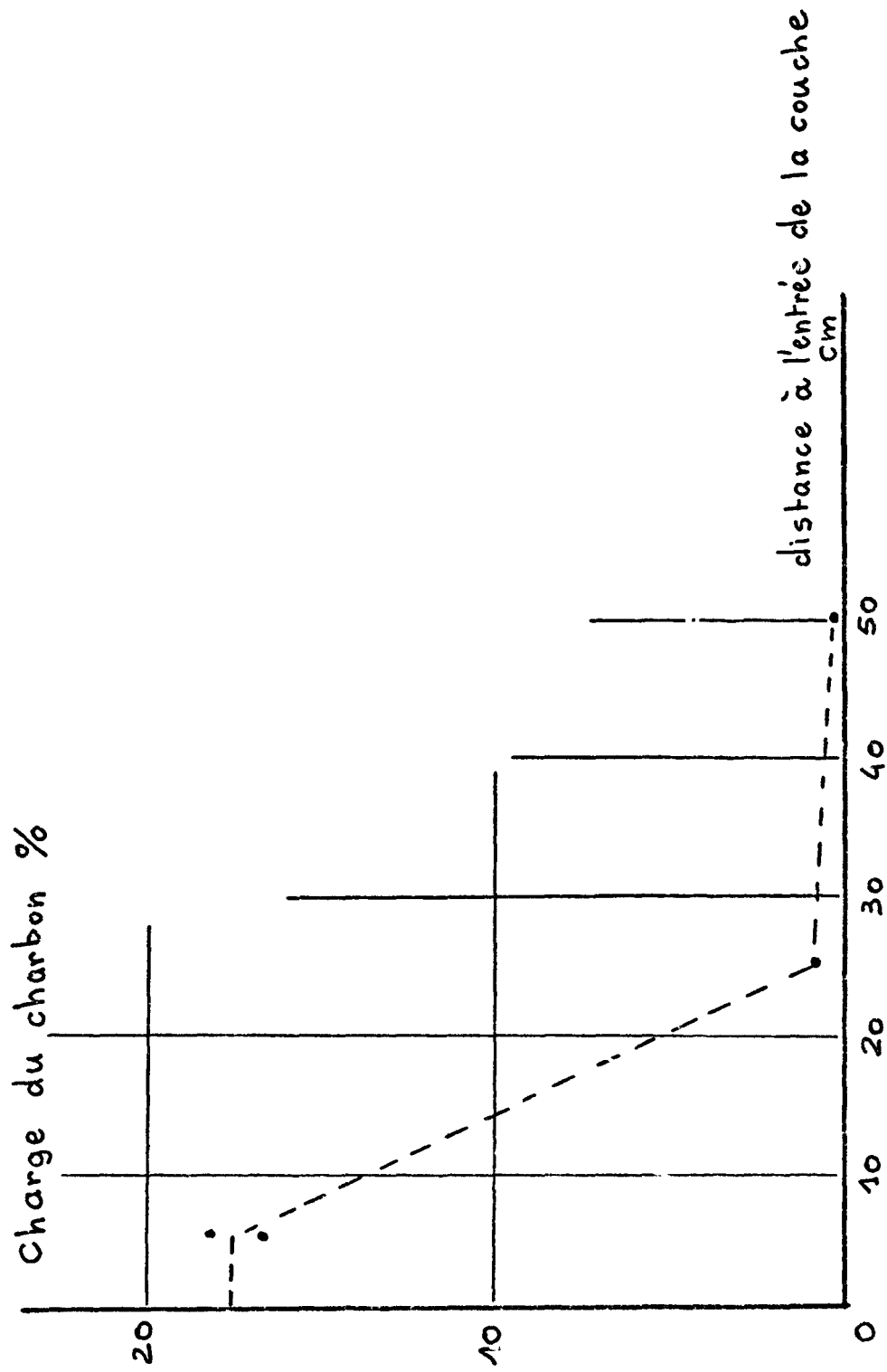


Fig 1 Analyse élémentaire des produits désorbés¹ du charbon actif
Dosage du carbone

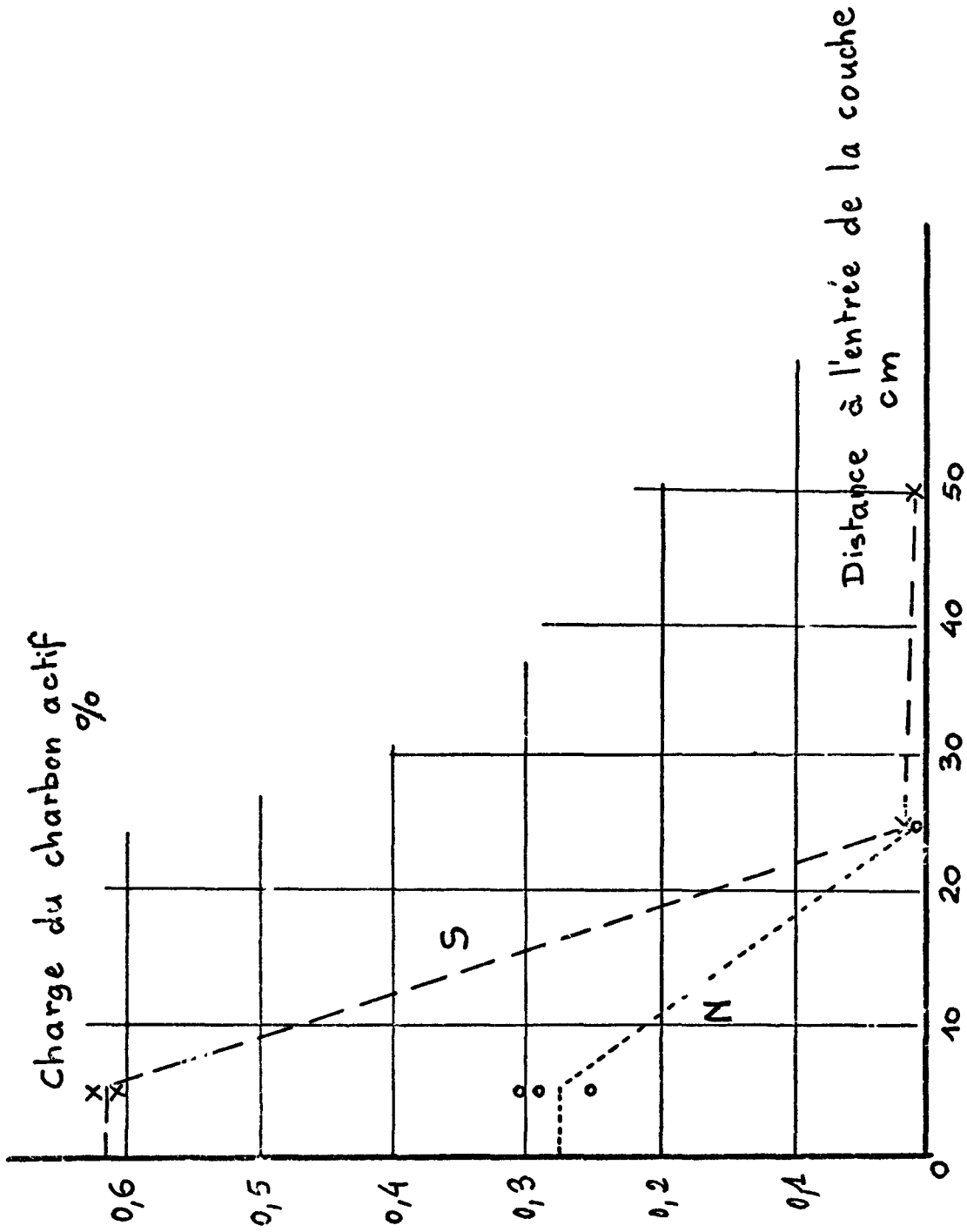
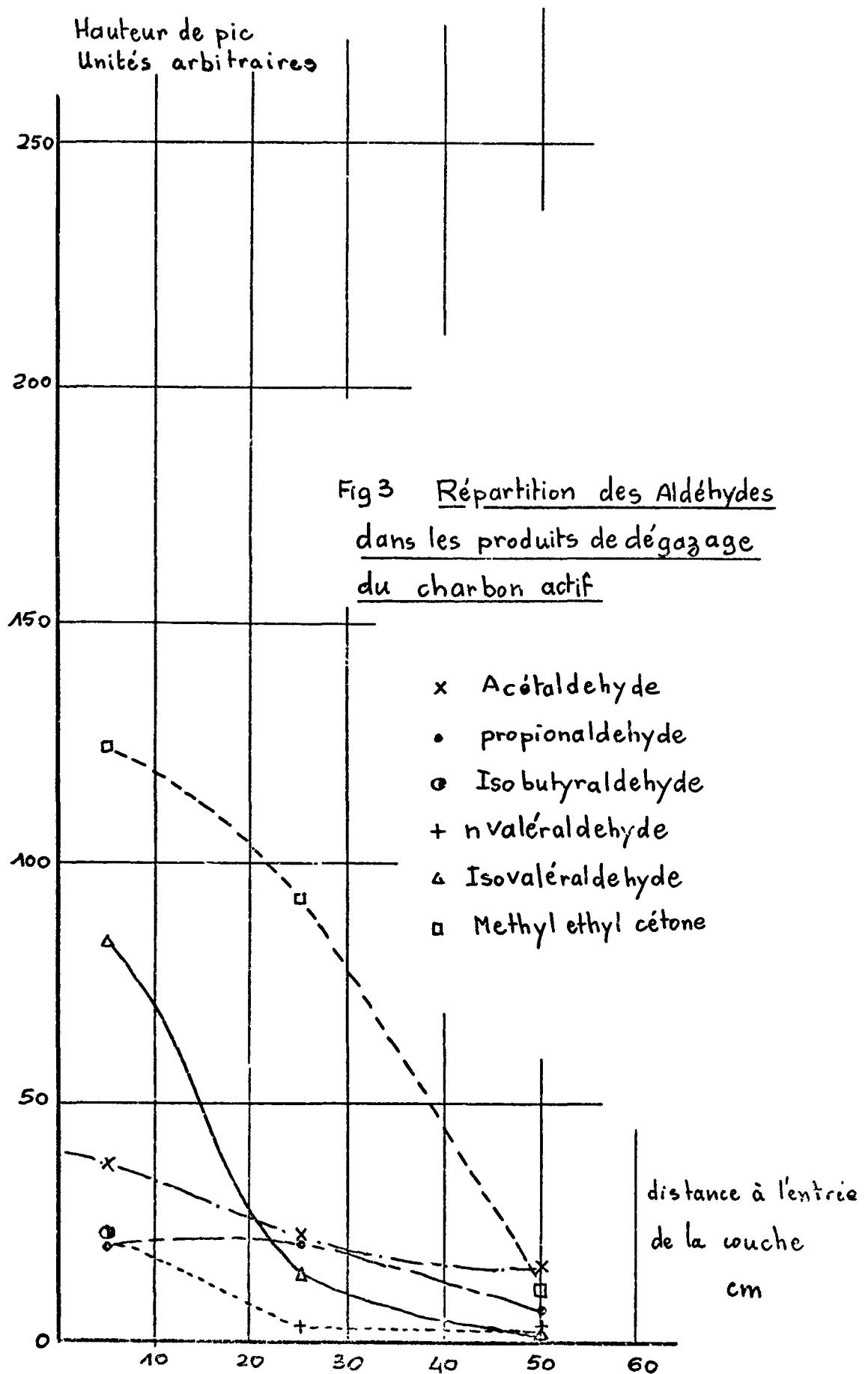


Fig 2 Analyse élémentaire des produits désorbés du charbon actif
Dosage du soufre et de l'azote



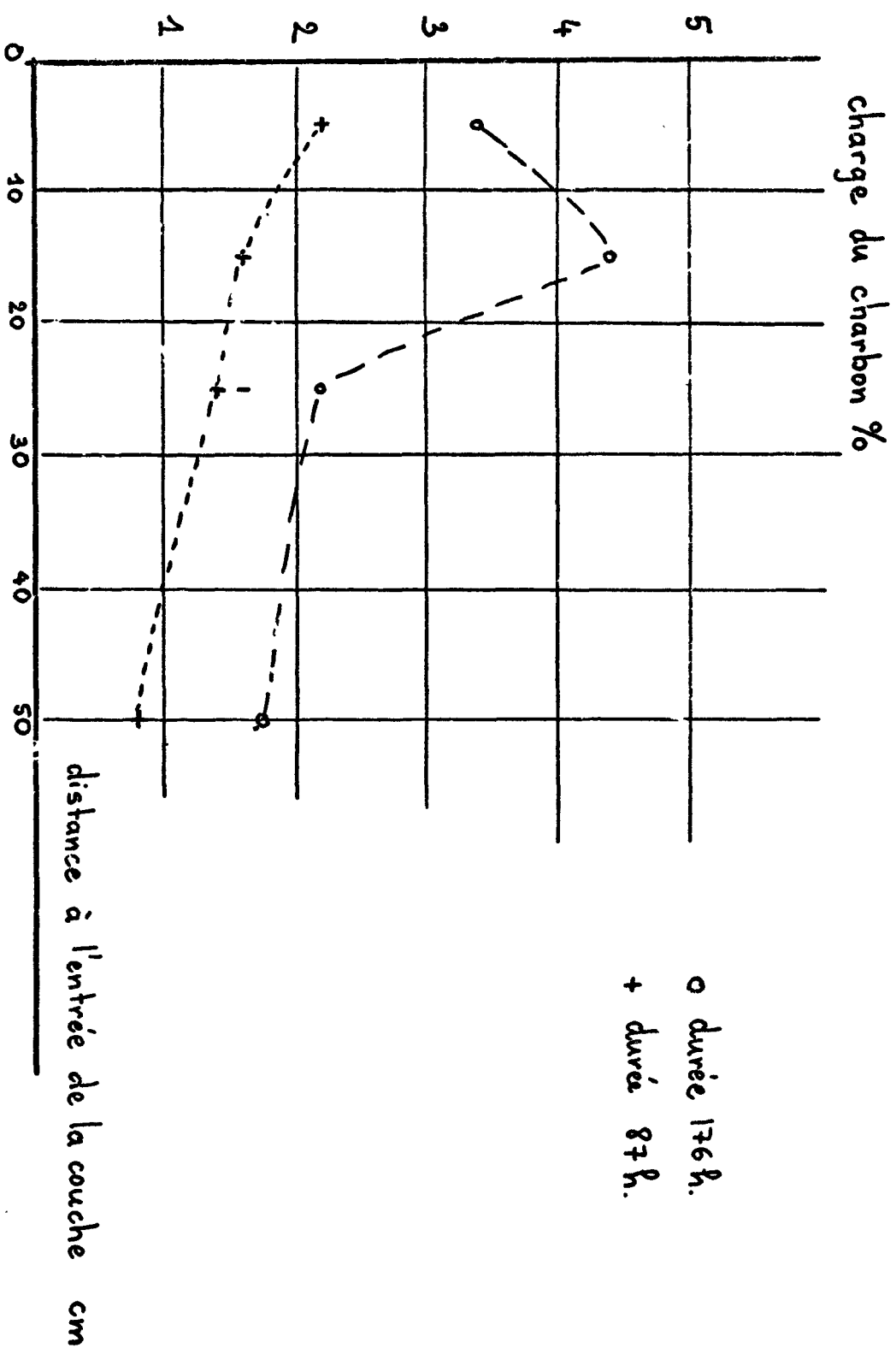


Fig4 Analyse élémentaire des produits désorbés du charbon actif
 Dosage du carbone

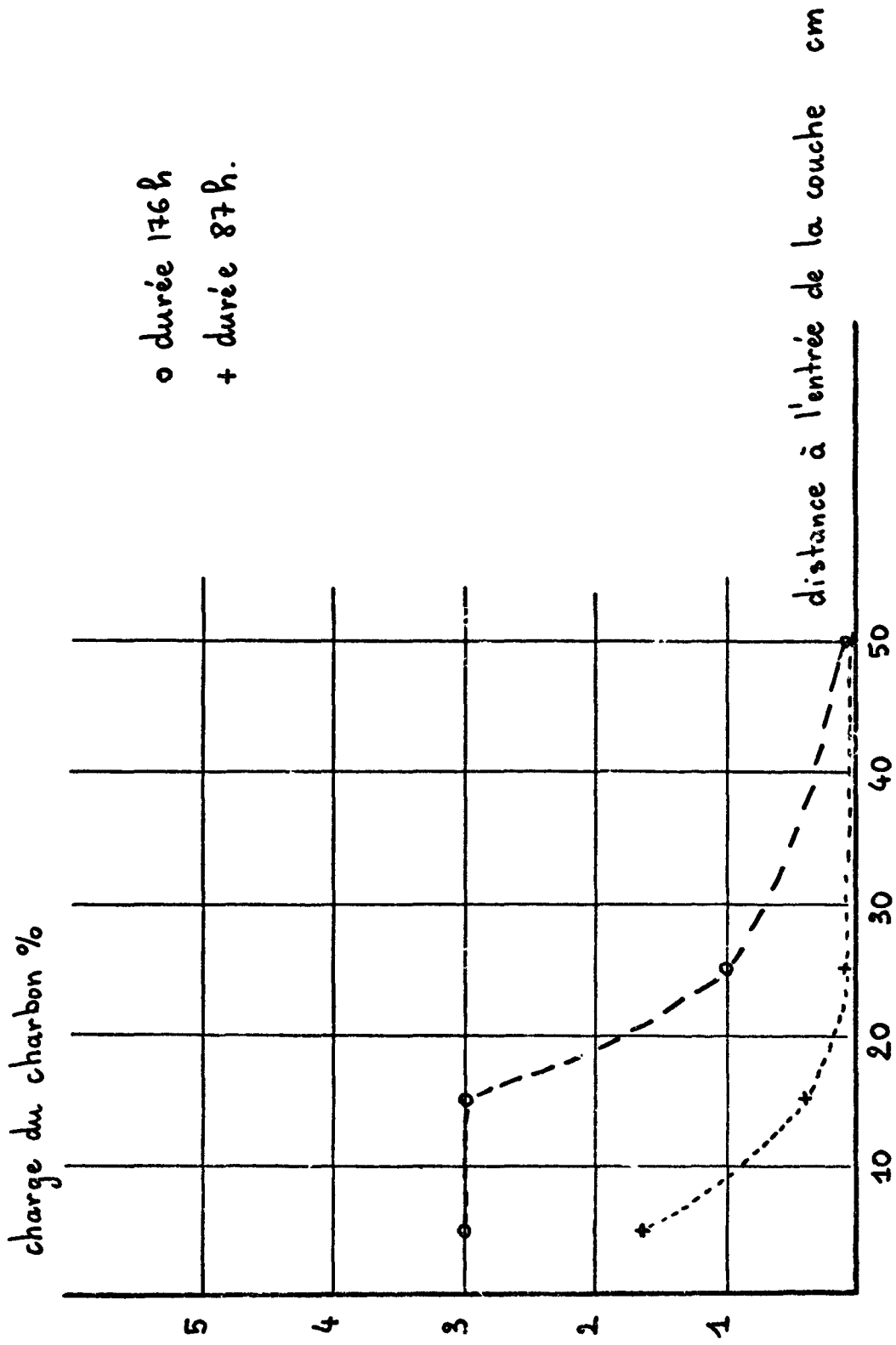


Fig 5 Analyse élémentaire des produits désorbés du charbon' actif

Dosage du Soufre

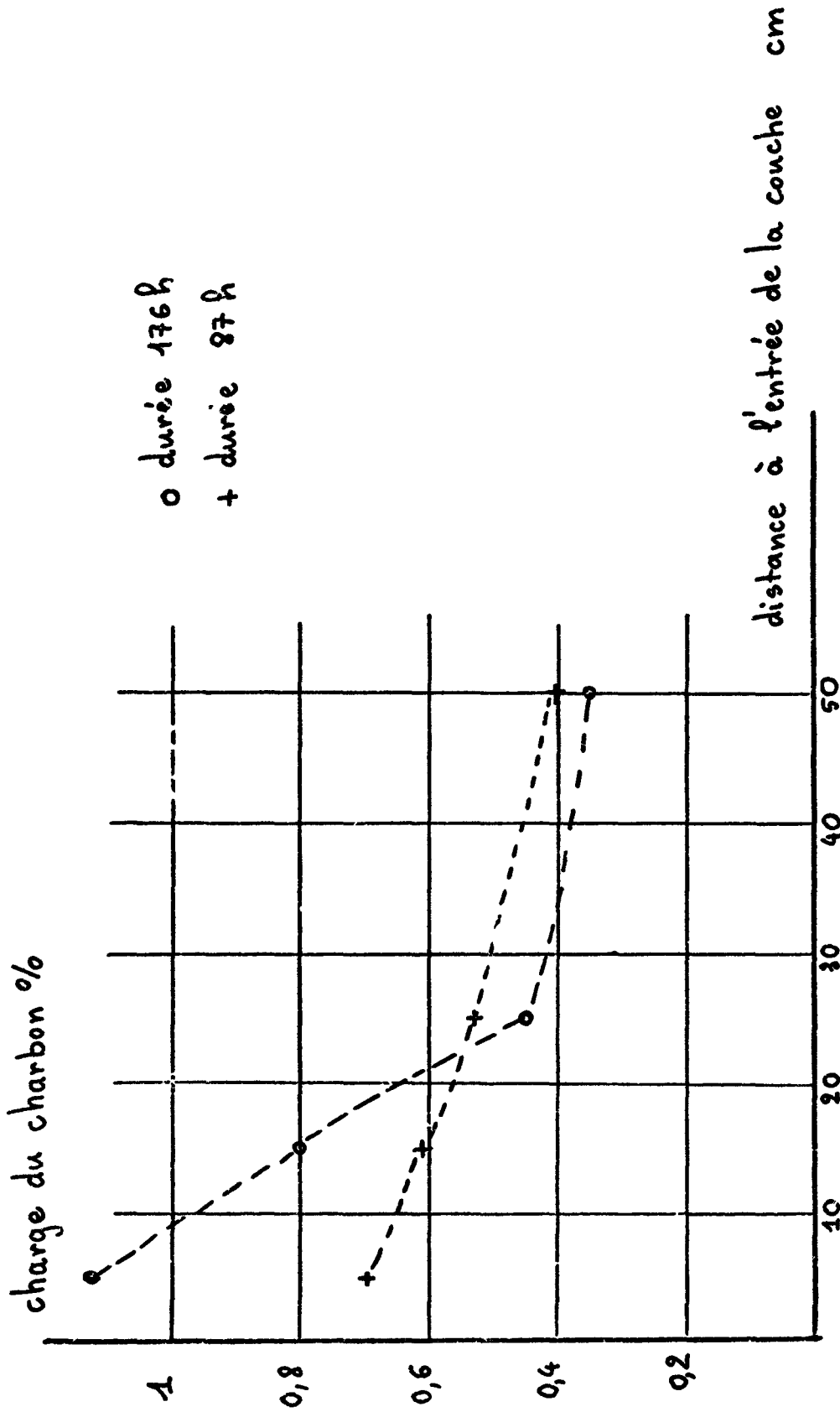


Fig 6 Analyse élémentaire des produits désorbés du charbon actif
Dosage de l'Azote

4th Session: Miscellaneous topics

Contribution à l'étude cinétique des réactions carbone-oxygène
W. Fassotte, M. Saussez, Institut National des Industries
Extractives, Liège, Belgique

Influence de différents additifs organiques sur les propriétés
du brai de houille et de produits similaires
P. Chiche et S. Pregermain, Centre d'Etudes et Recherches des
Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte, France

Ein Näherungsverfahren zur Vorausberechnung des Schwindens von
Koksofenchargen
E. Szurmann, Bergbau-Forschung GmbH, Essen, BR Deutschland

Anwendungsbereich der von kohlenpetrographischen Analysen aus-
gehenden Formeln zur Berechnung der Koksfestigkeit
M.-Th. Mackowsky, Bergbau-Forschung GmbH, Essen, BR Deutschland

CONTRIBUTION A L'ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS CARBONE-OXYGENE

W. FASSOTTE et M. SAUSSEZ

(INIEX - Liège)

1. INTRODUCTION

Au cours de l'année 1974, l'INIEX a entrepris l'étude d'un nouveau procédé de gazéification souterraine sous haute pression, susceptible d'être utilisé pour l'exploitation du charbon à moyenne et à grande profondeur.

L'utilisation d'un agent gazéifiant sous haute pression permet d'escompter un certain nombre d'avantages :

- réduction du diamètre des sondages,
- élargissement de leur zone d'influence,
- augmentation du rendement de conversion de la chaleur en énergie par l'utilisation d'un cycle combiné : turbine à gaz + turbine à vapeur.

Il peut également modifier la cinétique des réactions entre les gaz et le charbon, ce qui permet d'escompter une augmentation de la productivité des sondages, une amélioration du bilan thermique et une utilisation plus complète du gisement.

La Commission Technique, chargée de l'examen du projet présenté par l'INIEX, a souhaité qu'une étude expérimentale soit entreprise en vue de préciser l'influence de la pression sur la cinétique des réactions entre le carbone et l'oxygène.

Le présent travail expose les résultats d'une première série d'essais réalisés au laboratoire, en utilisant un matériel immédiatement disponible (thermobalance et bombe calorimétrique).

Un programme expérimental plus important est en préparation qui mettra en oeuvre un réacteur spécialement conçu pour résister à haute température et à haute pression.

2. MECANISME ET CINETIQUE DES REACTIONS GAZ-CARBONE

Les réactions hétérogènes entre un gaz et un solide comportent une série d'étapes de diffusion et d'étapes chimiques que l'on peut communément décrire comme suit :

- 1) Transfert de masse et diffusion des réactants d'un courant fluide au travers d'un film relativement stagnant vers la surface du solide et vers la surface accessible de la structure poreuse, puis :
- 2) adsorption physique et (ou) chimique des réactants sur le solide,
- 3) réaction chimique superficielle pouvant être précédée d'une dissociation du réactant,
- 4) désorption des produits formés,
- 5) diffusion et transfert de masse des produits loin de la surface, dans le flux gazeux global.

On conçoit que la combinaison de ces cinq étapes avec leurs caractères particuliers puisse conférer au phénomène global une allure dont l'analyse cinétique soit souvent difficile ; dans les conditions extrêmes, l'étape la plus lente pourra seule déterminer la vitesse du phénomène total, sinon elle sera la résultante de tous les stades successifs.

21. Variation de la vitesse de réaction gaz-carbone en fonction de la température

La variation de la vitesse de réaction gaz-carbone en fonction de la température a fait l'objet de nombreuses études ; elles ont conduit à considérer trois zones principales de températures schématisées au diagramme d'Arrhénius (fig. 1).

Dans la zone des basses températures, les réactions chimiques à l'interface gaz-solide sont très lentes en regard des possibilités de diffusion du gaz réactant. Il s'ensuit que la surface de réaction peut être assimilée à la surface totale du solide et la vitesse globale de réaction identifiée à la vitesse de réaction chimique donnée par la formule :

$$V = kSC_G \quad (\text{mole/s}) \quad (1)$$

avec les notations :

C_G : concentration du gaz réactant (mole/cm³)

S : surface réactionnelle (cm²)

k : coefficient de proportionnalité appelé constante de vitesse (cm/s), définie par l'expression bien connue d'Arrhénius.

Dans la zone des températures moyennes, l'influence des phénomènes de diffusion n'est plus négligeable. Il en résulte deux modifications fondamentales :

- La valeur effective obtenue pour le coefficient k devient très inférieure à la valeur obtenue lorsque la cinétique de la réaction ne dépend que du phénomène chimique. Ceci conduit à introduire dans le mécanisme de la réaction un "coefficient d'efficacité" $\eta = k_{\text{eff}}/k$, qui traduit le fait que la surface totale du solide n'est pas, dans son ensemble, exposée à la concentration maximale du gaz réactant, mais à une concentration sensiblement plus réduite.
- La vitesse globale de réaction varie moins rapidement en fonction de la température et la valeur "apparente" E_m de l'énergie d'activation calculée est sensiblement inférieure à l'énergie d'activation de la réaction gaz-solide.

Dans la zone des très hautes températures, la pression partielle du gaz réactant tombe pratiquement à zéro immédiatement en dessous de la surface extérieure du solide.

Dans ces conditions, la valeur du coefficient d'efficacité η devient très faible et il en va de même de la valeur apparente de l'énergie d'activation, la vitesse de réaction devenant pratiquement indépendante de la température.

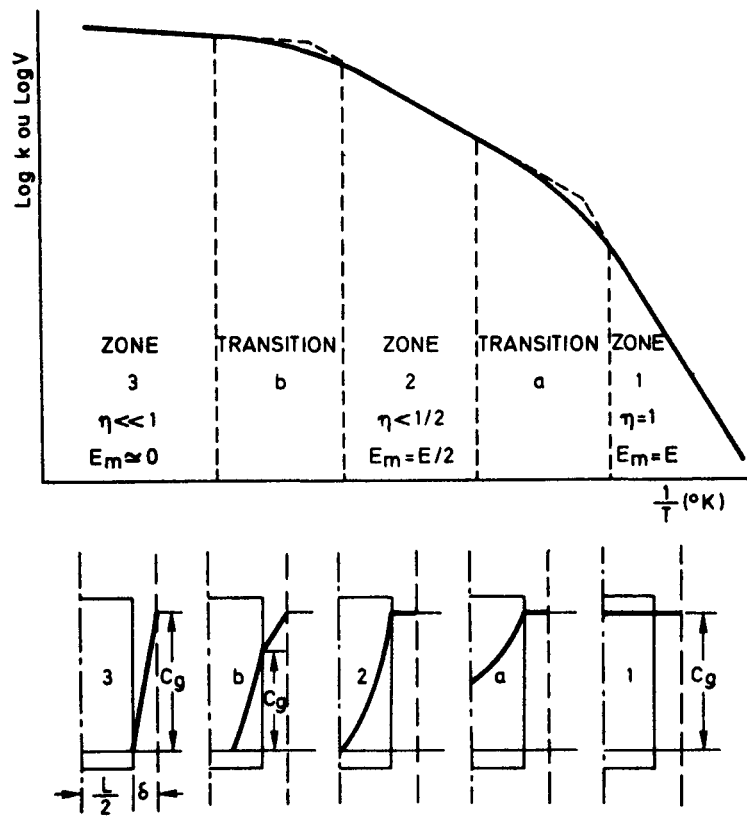


Figure 1

Profils de concentration du réactant et zones des températures caractéristiques des réactions gaz-carbone.

22. Variation de la vitesse de réaction gaz-carbone en fonction de la pression du gaz réactant

L'étude de l'influence de la pression du comburant sur la cinétique des réactions de combustion du carbone est basée sur les phénomènes d'adsorption et de désorption (isotherme de Langmuir).

Pour un équilibre dynamique avec une surface partiellement recouverte, la vitesse de réaction par unité de surface, V_s , est donnée par :

$$V_s = \frac{k_1 k_2 p_{O_2}}{k_1 p_{O_2} + k_2} \quad (2)$$

k_1 et k_2 étant les constantes de proportionnalité de la chemisorption et de la désorption des sites actifs.

Cette équation fondamentale présente deux cas limites d'importance spéciale :

- Aux faibles pressions, lorsque $k_2 \gg k_1 p_{O_2}$, il vient : $V_s = k_1 p_{O_2}$ (réaction d'ordre 1 par rapport à l'oxygène).
- Aux pressions élevées, lorsque $k_1 p_{O_2} \gg k_2$, il vient : $V_s = k_2$ (réaction d'ordre zéro par rapport à l'oxygène).

Entre ces deux cas extrêmes, la combinaison des cinétiques de chemisorption et de désorption avec les phénomènes physiques de diffusion de matière et de chaleur conduit à une équation générale de la forme :

$$V_s = k p_{O_2}^n \quad \text{avec} \quad k = k_0 e^{-E/RT} \\ \text{et} \quad 0 < n < 1 \quad (3)$$

Dans la littérature, un nombre relativement restreint de valeurs a été proposé pour l'ordre cinétique n de la vitesse de combustion^(1, 2). La plupart des résultats ont été obtenus avec de l'air comburant sous la pression atmosphérique ou avec de l'oxygène à de très faibles pressions (0,1 atm).

1. Bonnetain L. et Hoynant G.
Les Carbones, tome II, Masson et Cie, 1965, pp 349.
2. Rossberg M. et Wicke E.
Chem. Ing. Tech., 28, 1956, pp 181-189.

Or, dans le projet de gazéification souterraine retenu par la Commission Technique, la gazéification serait réalisée par de l'air à haute pression (de l'ordre de 40 à 80 bars). Le but de nos expériences a été de définir la valeur de l'exposant n dans le domaine des pressions supérieures à la pression atmosphérique

3. COMBUSTION D'UN GRAPHITE A LA THERMOBALANCE

Dans une première série d'essais, on a étudié la combustion d'échantillons de graphite pur, chauffés électriquement à une température constante (800° C) et soumis à un courant de comburant (air et azote).

Les essais réalisés sont basés sur la détermination de la vitesse de réaction par détermination de la perte de poids de disques de graphite (\emptyset 30 mm, poids \approx 2 g) en fonction du temps.

31. Programme expérimental

Le programme expérimental a comporté deux séries d'essais.

- 1) Au cours de la première série, on a maintenu dans le four la pression atmosphérique normale et on a fait varier la pression partielle d'oxygène en alimentant successivement avec de l'air pur et des mélanges : air + azote.
- 2) La seconde série d'essais a été réalisée en utilisant de l'air comme comburant et en faisant varier la pression dans la chambre de réaction, en notant que le dispositif de la thermobalance ADAMEL ne permet pas de travailler à des pressions supérieures à 2 bars.

Nous avons enregistré huit thermogrammes de combustion du graphite dans une zone de pression partielle d'oxygène comprise entre 0,03 et 0,42 bar (pression totale = 2,0 bars).

32. Résultats

Les valeurs des vitesses spécifiques de combustion, déduites de ces essais, sont données en fonction de la pression partielle d'oxygène à la figure 2.

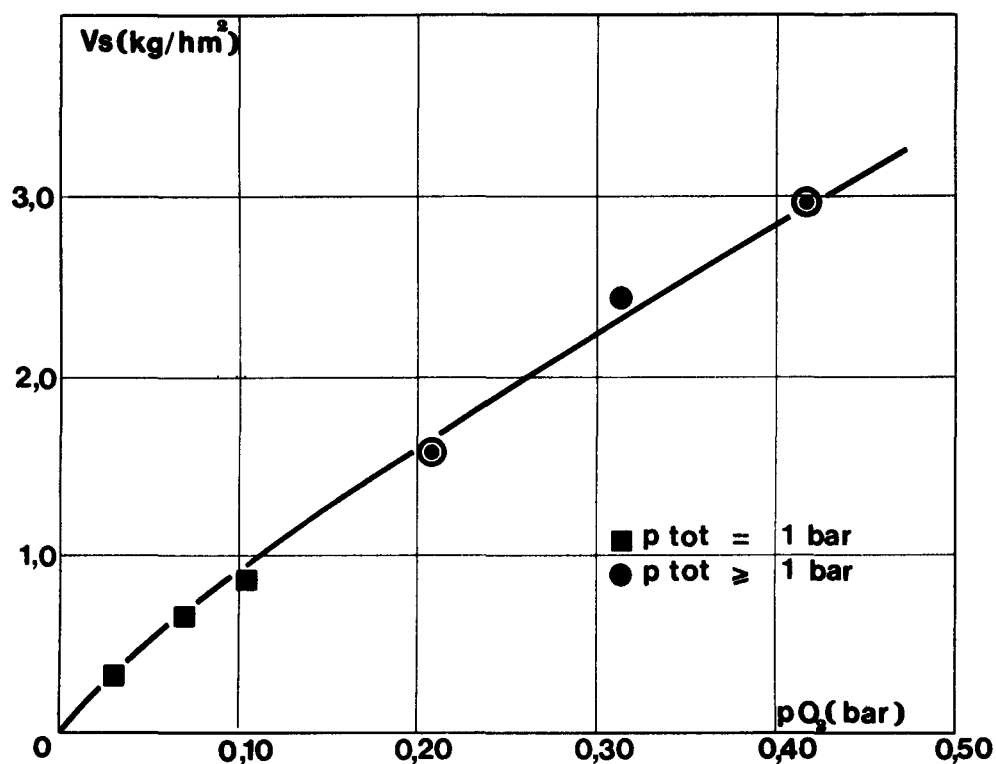


Figure 2

Vitesse spécifique de combustion d'un graphite à 800° C en fonction de la pression partielle d'oxygène (vitesse linéaire du gaz comburant 2,1 cm/s)

Si on admet comme expression de la vitesse de combustion une relation telle que la loi cinétique simplifiée (3),

$$V_s = k_0 e^{-E/RT} (pO_2)^n \quad (\text{kg/h.m}^2)$$

où k_0 est le facteur préexponentiel, E l'énergie d'activation apparente de la réaction et n l'ordre de la réaction, il vient, en posant $k = k_0 e^{-E/RT}$

$$\ln V_s = \ln k + n \ln pO_2 \quad (4)$$

La figure 3 montre que les résultats expérimentaux satisfont à la relation :

$$\log V_S = 0,788 + 0,84 \log (pO_2) \quad (5)$$

ou encore
$$V_S = 6,13 (pO_2)^{0,84} \quad (6)$$

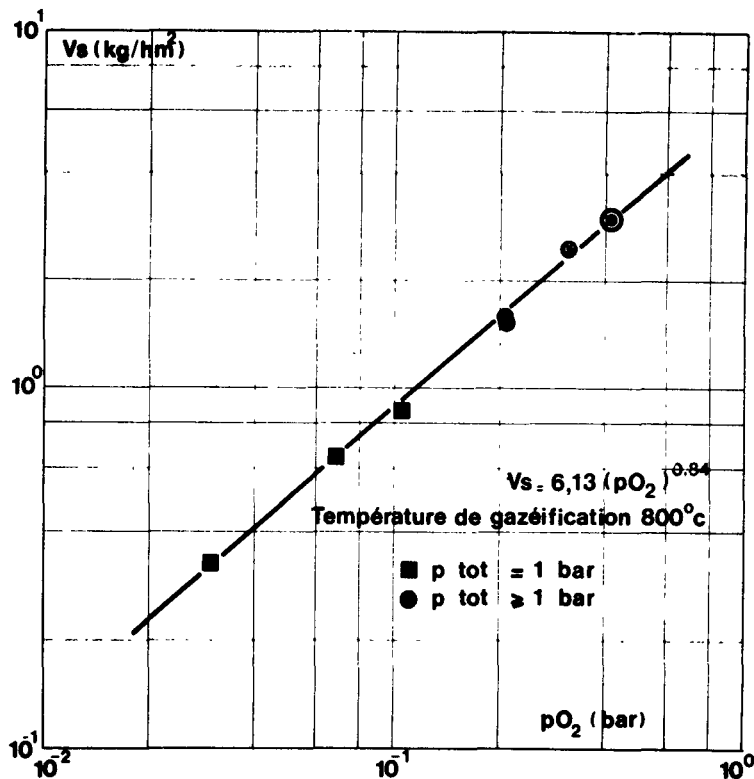


Figure 3

Représentation en coordonnées bilogarithmiques de la vitesse spécifique de combustion d'un graphite à la thermobalance en fonction de la pression partielle d'oxygène.

33. Conclusions

1. La vitesse spécifique de réaction dépend essentiellement de la pression partielle d'oxygène, et tous les résultats expérimentaux peuvent se traduire de façon satisfaisante par la relation :

$$V_S \text{ (kg/h.m}^2\text{)} = 6,13 (pO_2)^{0,84} \quad (6)$$

la pression partielle d'oxygène pO_2 étant exprimée en bars.

2. Le parallélisme des résultats obtenus à pression totale constante ou à pression totale variable montre que, dans une enceinte maintenue à température constante, l'augmentation de la vitesse de combustion par une augmentation de la pression totale est la même que celle qui peut être obtenue, à pression constante, en augmentant dans la même proportion la teneur en oxygène du comburant.

4. ESSAIS DE COMBUSTION DE CARBONES A LA BOMBE CALORIMETRIQUE

41. Appareillage et mode opératoire

Pour réaliser des essais de combustion à des pressions supérieures à deux bars, nous avons eu recours à la bombe calorimétrique.

Le combustible utilisé pour ces expériences se présente sous forme de petits cylindres de carbone de 6 mm de diamètre et de 30 mm de longueur (balais de moteurs électriques). Préalablement à l'essai, une étroite zone de striction est réalisée par usinage dans le plan médian du cylindre. Ce cylindre est alors serti entre deux pièces de raccord en acier inoxydable reliées aux bornes qui servent à lancer le courant d'allumage lors d'une détermination de pouvoir calorifique.

La bombe en acier V2A, pièce maîtresse de l'appareillage, ainsi que le montage expérimental utilisé, sont représentés à la figure 4.

Dans une première série d'essais, nous avons utilisé comme électrodes des barreaux de graphite nus, au centre desquels était réalisée une zone de striction d'une largeur de 2,5 mm et d'un diamètre de 2 mm.

Les résultats obtenus avec ce type d'échantillons s'étant avérés peu reproductibles, tous les essais ultérieurs ont été réalisés sur des barreaux de graphite gainés de cuivre avec, dans leur partie centrale, une zone dénudée de 10 mm de hauteur en forme de cylindre concave, présentant en son centre un diamètre minimum de 2 mm.

Avec ce deuxième type d'électrodes, les contacts électriques ont pu être fortement améliorés et la combustion est restée limitée dans la zone de striction, ce qui a permis d'assurer une beaucoup meilleure reproductibilité des résultats.

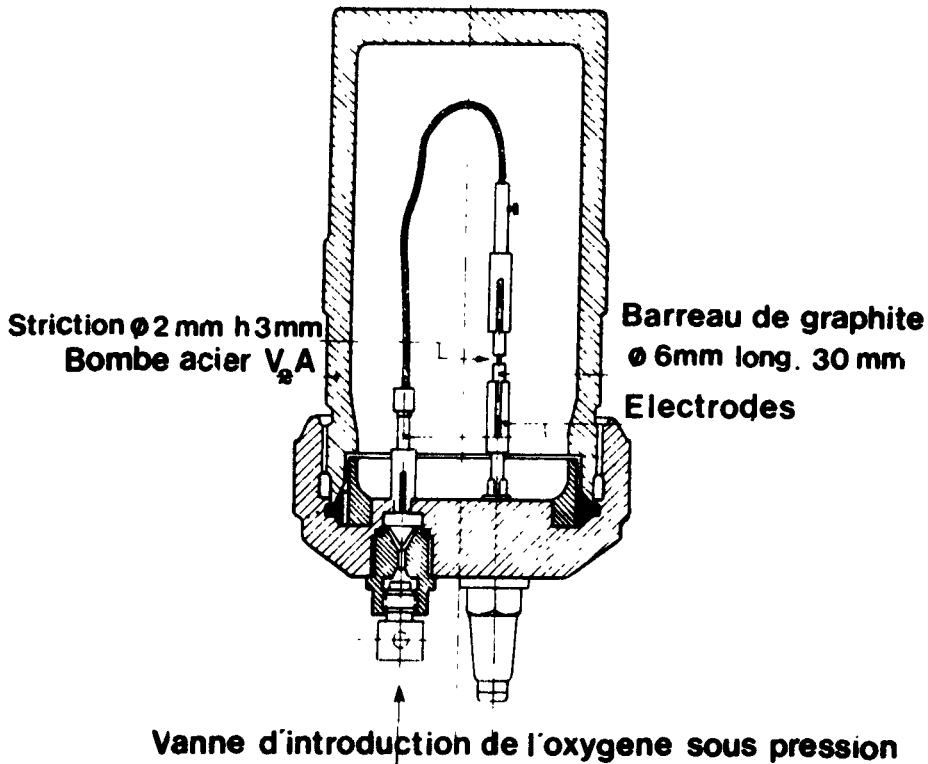


Figure 4

Dispositif expérimental de combustion du graphite sous pression élevée.

Dans son principe, le mode opératoire est très simple : après avoir introduit dans la bombe un gaz comburant (air ou oxygène) à la pression voulue, un courant électrique d'intensité constante (17 ou 20 Ampères, suivant les séries d'essais) est établi à travers le circuit qui alimente l'électrode. Vingt à trente secondes après la fermeture du circuit, la zone de striction est au rouge, ce qui amorce la combustion.

La période de combustion a une durée totale de quelques minutes. Durant cette période, la température de la zone de striction augmente rapidement. L'essai se termine à très haute température par la rupture de l'électrode.

42. Calcul de la vitesse de combustion

La vitesse moyenne de combustion, que l'on peut déduire d'un essai, peut se définir par la relation :

$$V_S \text{ (kg/h.m}^2\text{)} = \frac{\Delta p}{d \times S} \quad (7)$$

avec les notations :

- Δp : perte de poids de l'électrode (kg),
- d : durée de combustion (heures),
- S : surface de réaction (m²).

L'estimation de chacune de ces trois grandeurs est basée sur un certain nombre d'approximations.

La perte de poids a été estimée à partir du volume initial de la zone de striction et de la densité du carbone par la formule :

$$\Delta p = \pi r^2 \cdot h \cdot \delta \quad (8)$$

avec les notations :

- r : rayon initial de la zone de striction (m),
- h : hauteur initiale de la zone de striction (m),
- δ : densité du carbone de l'électrode (kg/m³).

La surface de réaction a été assimilée à la surface initiale de la zone de striction, soit :

$$S = 2\pi r h$$

La durée de combustion a été estimée en déduisant de la durée totale de l'essai t un temps de préchauffage t_0 .

Cette valeur de t_0 a été évaluée à partir du diagramme de variation de la résistance du circuit électrique qui va en diminuant pendant la période de préchauffage pour réaugmenter, à partir du moment où s'amorce une diminution de section de la zone de striction sous l'effet de la combustion.

Moyennant ces approximations, et compte tenu de la valeur numérique $r = 10^{-3}$ (m), il vient :

$$V_s = \frac{\pi r^2 h \delta}{2\pi r h (t - t_0)} = \frac{\delta \times 10^{-3}}{2 (t - t_0)} \quad (9)$$

si t et t_0 sont exprimés en secondes au lieu d'être exprimés en heures, l'expression numérique de V_s devient :

$$V_s = \frac{1,8 \delta}{t - t_0} \quad (10)$$

43. Résultats expérimentaux

Le programme expérimental a comporté quatre séries d'essais répartis comme suit :

N° d'ordre	Type d'électrodes	Comburant	Intensité de courant
1ère série	n° 1	O ₂	20 A
2ème série	n° 2	O ₂	17 A
3ème série	n° 2	O ₂	20 A
4ème série	n° 2	Air	20 A

A titre d'exemple, les résultats bruts avec O₂ comme comburant sont reportés en diagramme à la figure 5.

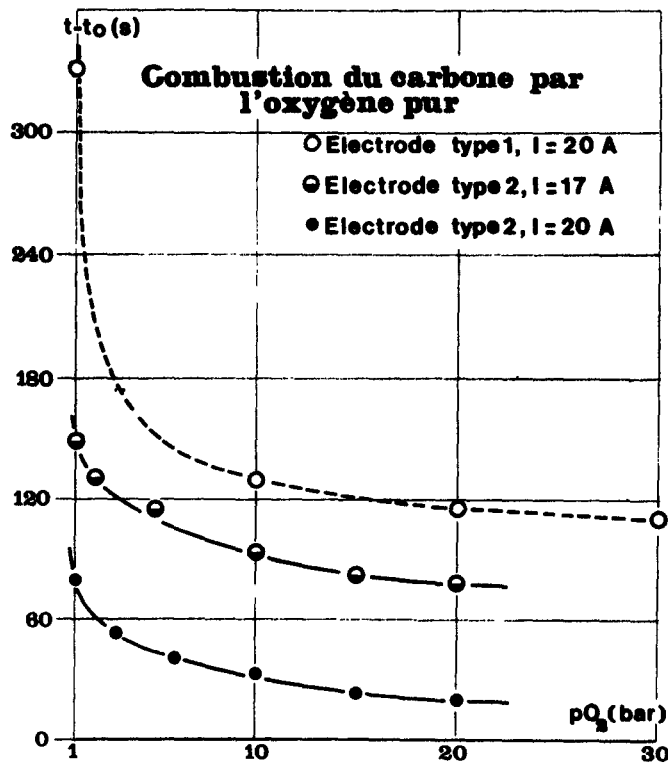


Figure 5

Variation de la durée de combustion de la zone de striction des électrodes en fonction de la pression d'oxygène

La figure 6 récapitule, sur un même canevas logarithmique, les vitesses de réactions déduites des quatre séries d'essais à la bombe et des essais à la thermobalance.

44. Discussion des résultats

Pour l'interprétation des résultats, il importe de noter qu'il existe une différence fondamentale entre les essais à la thermobalance, réalisés à température à peu près constante (au voisinage de 800° C), et les essais à la bombe calorimétrique réalisés à plus forte pression et à plus haute température, ce qui exclut toute possibilité de maintien de l'isothermicité de la réaction.

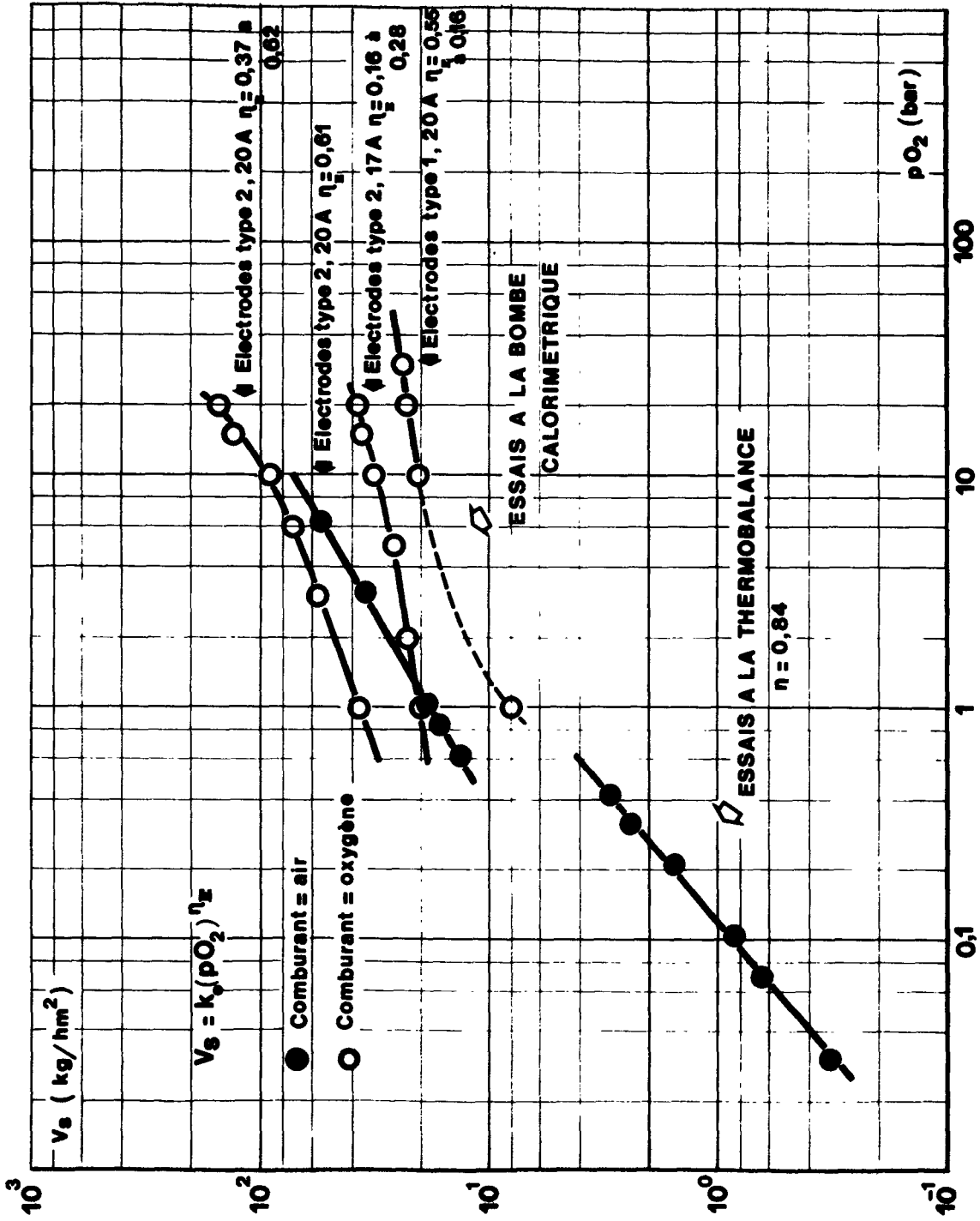


Figure 6

Représentation en coordonnées bilogarithmiques de la loi de variation de la vitesse spécifique de combustion de carbonés en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Les essais de combustion réalisés à la thermobalance à faible pression ($p_{O_2} < 0,42$ bar) et à température à peu près constante ($\pm 800^\circ$ C) ont conduit à une valeur expérimentale : $\underline{n} = 0,84$.

Dans les essais à la bombe calorimétrique, les pressions et les températures ont atteint des valeurs beaucoup plus élevées. Dans ces conditions, il était exclu de pouvoir maintenir l'isothermicité des réactions et de déterminer séparément les valeurs de \underline{n} et de \underline{E}_m .

L'interprétation des résultats conduit à une appréciation globale de l'influence de la pression à partir de la formule (11) :

$$V_S = k_O p_{O_2}^{n_E} \quad (11)$$

avec $p_{O_2}^{n_E} = p_{O_2}^n \times e^{-E_m/RT}$

dans laquelle, la valeur de l'exposant expérimental n_E rend compte tout à la fois de l'influence directe de la pression sur la vitesse de réaction (n) et de son influence indirecte par modification des températures de combustion ($e^{-E_m/RT}$).

Les essais réalisés en présence d'oxygène dans une gamme de pressions variant entre 1 et 20 bars ont conduit à des valeurs de n_E qui varient entre un minimum de 0,16 et un maximum de 0,62.

Dans les deux séries d'essais en présence d'oxygène, on note un accroissement de la valeur de n_E avec la pression, comme l'indique le tableau suivant.

Pression d'oxygène	Valeur de n_E	
	pour I = 17 A	pour I = 20 A
1 bar	0,16	0,37
20 bars	0,28	0,62

Les essais réalisés en présence d'air, pour des pressions variant entre 3 et 29 bars, ont conduit à des valeurs de η_E pratiquement constantes : $\eta_E = 0,61$ et à des vitesses de combustion qui, aux plus hautes pressions, atteignent 56 kg/m² et par heure.

Les conditions de ces essais sont trop éloignées des conditions qui seront réalisées lors d'une exploitation de charbon par gazéification souterraine pour permettre une transposition directe des résultats.

Ces expériences ont cependant le mérite de mettre en évidence qu'une augmentation de la pression du comburant exerce toujours un effet très important sur la vitesse des réactions de combustion. Aux faibles pressions et aux basses températures, cet effet était prévisible du fait de l'influence prédominante des résistances chimiques.

A température plus élevée et à plus forte pression, on pouvait s'attendre à une forte réduction de l'influence de la pression par suite de la prédominance des phénomènes de diffusion.

Cette diminution d'influence n'apparaît pas dans les résultats globaux obtenus à la bombe, et la valeur expérimentale de l'exposant η_E reste élevée dans toute la gamme des pressions expérimentées, l'atténuation de l'influence directe de la pression du comburant (diminution de \underline{n}) étant plus que compensée par l'effet indirect que la pression exerce sur le régime des températures de combustion (augmentation de $e^{-E_m/RT}$).

Ceci permet d'escompter que des effets du même genre se produiront dans l'exploitation par gazéification souterraine et que l'utilisation de très hautes pressions pourra exercer une influence très marquante sur le bilan thermique de la gazéification et sur la productivité des chantiers.

INFLUENCE DE DIFFERENTS ADDITIFS ORGANIQUES

SUR LES PROPRIETES DU BRAI DE HOUILLE

ET DE PRODUITS SIMILAIRES

P. CHICHE, S. PREGERMAIN

— — — — —

I. INTRODUCTION

Nous avons indiqué succinctement à la dernière table ronde tenue à Stoke-Orchard (G.B.) le 3 octobre 1974 que, pour la fabrication de fibres de carbone à partir de brai de houille ou de produits similaires, nous avons trouvé avantageux d'ajouter la matière première de certaines substances polymériques thermoplastiques ou thermodurcissables qui facilitent le fibrage, en élèvent dans certains cas la température, et exercent une influence favorable sur les propriétés mécaniques de la fibre de carbone résultante.

Les tableaux 1 et 2 illustrent ces résultats par la comparaison des propriétés avec ou sans additif incorporé dans tous les cas à du brai de houille à raison de 10 % en poids.

...

Tableau 1 : Effet de certains additifs sur les propriétés mécaniques des fibres de carbone.

Nature de l'additif	Diamètre moyen μ	Résistance à la rupture GN m^{-2}	Module de traction GN m^{-2}
<u>Polymères thermoplastiques</u>			
Sans additif	30	0,24	33
Polyéthylène haute densité	30	0,55	42
Polybicyclo [2,2,1] heptène 2 (polynorbornène)	30	1,5	120
Polystyrène	30	0,6	46
<u>Polymères thermodurcissables</u>			
Sans additif	20,5	0,25	28
Formophénolique novolaque	13,3	0,64	40
Polyester 1	15,2	0,40	30
Polyester 2	17,4	0,48	40
Polyester 3	17,2	0,36	38

Tableau 2 : Effet de certains additifs sur la température de fibrage.

Nature de l'additif	Température de dévolatilisation °C	Température de fibrage °C
<u>Première série d'essais*</u>		
Sans additif	420 435	184 198
Polyéthylène	420	189
Polynorbornène	425	183
Polystyrène	419 424	209 226
Formophénolique	390	224
<u>Deuxième série d'essais*</u>		
Sans additif	407	230
Polynorbornène	407	224
Formophénolique	407	275
Polyester 1	407	275
Polyester 2	407	270
Polyester 3	407	270

* Les deux séries d'essais diffèrent par certains détails expérimentaux, et ne sont pas directement comparables. ...

On voit que tous les additifs ont un effet bénéfique sur les caractéristiques mécaniques, particulièrement marqué dans le cas du polynorbornène, mais que les substances de type thermodurcissable présentent l'avantage supplémentaire d'élever notablement la température de fibrage et de réduire de ce fait la difficulté et la durée du traitement d'oxydation, étape intermédiaire de la transformation de la fibre de brai en fibre de carbone.

Ce résultat, compte tenu également de ce que le polynorbornène n'était alors pas un produit commercial de propriétés parfaitement reproductibles, nous avait fait adopter systématiquement, pour la mise au point du procédé d'ensemble de la fabrication de fibres de carbone, l'addition de 10 % de résine formophénolique de type novolaque, sans que nous ayons pu étudier de façon approfondie tous les paramètres correspondants ni le mode d'interaction entre le brai et l'additif.

C'est cette lacune que nous tentons maintenant de combler en examinant de plus près les conditions d'homogénéité du mélange, l'effet de différents additifs sur le point de ramollissement en fonction du traitement thermique préalable au fibrage, et l'aspect microscopique du produit ainsi traité. On sait en effet qu'il est nécessaire, avant le fibrage, d'éliminer les matières volatiles les plus légères sans cependant pousser la pyrolyse jusqu'à la formation d'une quantité appréciable de mésophase anisotrope de viscosité trop élevée.

Le brai de houille renfermant toujours, d'autre part, une certaine teneur en substances insolubles indésirables, dont l'élimination impose un traitement supplémentaire de filtration à chaud, nous avons choisi, dans un premier temps, d'opérer sur une résine aromatique d'origine pétrolière (résine Escorez 3102 Esso) dérivée de cet inconvénient.

Les résultats présentés ci-dessous sont encore préliminaires et demandent à être complétés à la fois par la transposition au brai de houille, par l'étude d'autres additifs, et par une recherche d'optimisation de certaines conditions de traitement.

...

II. PRODUITS EXPERIMENTES

II.1. Résine Escorez 3102 (matière de base)

C'est une résine de structure chimique polyaromatique fortement réticulée, obtenue par craquage d'huiles de pétrole dans des conditions soigneusement contrôlées.

Point de ramollissement (bille et anneau) : 100°C

Masse volumique : 1,16 g cm⁻³

Composition chimique, %, C : 88,4

H : 6,2

O : 0,4

N : 0,2

S : 4,8

Rapport atomique C/H : 1,17

II.2. Additifs

II.2.1. Résines formophénoliques de type Novolaque

Les résines de ce type se distinguent des résols, de même nature chimique, par un rapport initial formol/phénol inférieur à 1, de sorte que la résine polymérisée obtenue conserve des propriétés thermoplastiques et ne peut subir un surcroît de polymérisation sans action d'un corps extérieur (hexaméthylènetétramine par exemple).

Deux résines novolaques ont été expérimentées lors des derniers essais, différant par leur point de goutte, qui varie dans le même sens que la masse moléculaire moyenne :

Novolaque 78°C

Novolaque 84°C

II.2.2. Naphtalène-formol

Ce produit étudié est une coupe oligomérique provenant de la condensation en milieu sulfurique du naphtalène et du formol. Un oligomère est constitué d'un certain nombre de noyaux naphtaléniques liés par des ponts méthyléniques.

...

II.2.3. Bisphénol F

Obtenu par condensation du phénol et du formol, le bisphénol F est surtout constitué de l'isomère ortho-para, le pont méthylénique étant situé en ortho de la première molécule de phénol et en para de la seconde.

III. MODE OPERATOIRE

Un mélange constitué de 80 g de résine Escorez 3102 et 8 g d'additif est introduit dans un réacteur cylindrique muni d'un agitateur et entouré d'un four électrique (figure 1). On élève la température à une vitesse de $3^{\circ}\text{C mn}^{-1}$ jusqu'à la température finale retenue pour l'essai, et l'on met l'agitateur en rotation dès que la fluidité du mélange est suffisante (150°C environ) ; la vitesse d'agitation est, en règle générale, de 400 tr mn^{-1} . Un courant d'azote envoyé à un débit de $0,5 \text{ l mn}^{-1}$ balaye les matières volatiles dégagées. Dès la température maximale atteinte, le réacteur est retiré du four et refroidi rapidement à l'eau.

Le produit résultant est jugé :

- par son point de ramollissement (bille et anneau),
- par son aspect microscopique, observé en lumière polarisée, qui renseigne sur l'homogénéité du mélange et l'apparition éventuelle de la mésophase anisotrope.

IV. RESULTATS

IV.1. Point de ramollissement

La variation du point de ramollissement (bille et anneau) en fonction de la température maximale atteinte est représentée sur la figure 2 pour la résine Escorez pure et pour les mélanges avec chacun des 4 additifs expérimentés.

On voit qu'aux plus basses températures, inférieures à 420°C environ, les résines formophénoliques abaissent le point de ramollissement par rapport à la résine Escorez pure, alors que le bisphénol F et le naphthalène-formol l'élèvent notablement. La résine novolaque 78°C n'entraîne à aucune température une élévation du point de ramollissement, alors qu'un tel effet apparaît nettement avec la résine novolaque 84°C à partir de 420°C .

...

Il apparaît prématuré de chercher à expliquer dans le détail le mécanisme des actions observées. On peut penser néanmoins que les résines novolaques, relativement très polymérisées, ne peuvent réellement réagir avec la résine Escorez qu'à une température suffisante pour qu'elles subissent un début de décomposition pyrolytique. Elles ne joueraient autrement qu'un rôle de diluant ou de plastifiant avec abaissement du point de ramollissement. La différence qui apparaît entre les deux résines novolaques résulte certainement de leur différence de masse moléculaire moyenne, dont le rôle sera précisé ultérieurement par l'étude de résines de point de goutte encore supérieur.

Le bisphénol F et le naphthalène-formol agissent déjà à 400°C, vraisemblablement en raison de leur plus faible stabilité thermique qui les rend plus réactifs à plus basse température.

IV.2. Examen microscopique

L'examen microscopique, effectué à l'aide d'un microscope métallographique à lumière polarisée équipé, pour certaines observations, d'un objectif à immersion, renseigne à la fois sur l'homogénéité du mélange après traitement thermique, sur la présence éventuelle de résidus de pyrolyse indésirables et sur la température d'apparition de la mésophase anisotrope dont la forte viscosité nuit à la régularité du fibrage.

IV.2.1. Homogénéité du mélange

Les deux types d'additifs expérimentés dans cette étude se comportent tout différemment à cet égard.

Avec le bisphénol F et le naphthalène-formol, le mélange apparaît homogène dès 200°C et peut-être même à température inférieure. Avec les résines novolaques au contraire, on observe, après traitement à 200°C (figures 3 et 4) et 300°C, la présence de gouttelettes d'additif non dissoutes et rendant le produit impropre au fibrage. Il faut atteindre 400°C environ pour que ce phénomène disparaisse et que l'on atteigne un mélange relativement homogène.

Il faut noter également que l'oxydation de la résine novolaque semble nuire à sa dispersion. Ainsi, même à une teneur de 30 %, une résine broyée immédiatement avant le mélange de façon à en éviter l'oxydation

...

conduit, après traitement à 200°C (figure 3), à des gouttelettes petites, de dimension assez régulière et homogènes ; il en est autrement, même à une teneur de 10 %, avec un additif broyé plusieurs mois avant son incorporation à la résine Escorez et conservé sans précautions particulières : les gouttelettes sont, dans les mêmes conditions de traitement, de diamètre plus irrégulier et poreuses (figure 4).

IV.2.2. Résidus de pyrolyse

Dès 200°C avec le bisphénol F ou le naphthalène-formol, 400°C avec les résines novolaques, l'additif est devenu indiscernable à l'examen microscopique. Néanmoins, avec le mode opératoire adopté, le mélange n'est pas parfaitement homogène et l'on y note la présence (figures 5 et 6) de résidus carbonés de forme irrégulière dont l'origine est encore mal connue.

On a pensé tout d'abord à incriminer l'additif dont des parties mal dispersées se pyrolyseraient individuellement en laissant un résidu distinct et insoluble. Mais, certains essais réalisés en l'absence de tout additif ayant révélé des aspects analogues, nous suspectons plutôt le mode opératoire, et plus précisément le refroidissement brutal imposé au produit dès la fin du traitement thermique : il peut en résulter une condensation de matières volatiles lourdes non encore éliminées du réacteur et qui subissent une pyrolyse partielle au sein de la masse, conduisant très rapidement à un résidu lourd insoluble.

Des expériences sont en cours pour vérifier cette hypothèse, en modifiant les conditions de traitement de façon à réaliser un refroidissement lent sous balayage de gaz inerte.

IV.2.3. Apparition de la mésophase anisotrope

Il est important de savoir quelle est la température maximale admissible du traitement thermique préalable au fibrage ; la transformation de la fibre de brai en fibre de carbone, et en particulier le traitement d'oxydation qui en constitue une étape indispensable et délicate, sont d'autant plus faciles que la pyrolyse préliminaire a été poussée plus loin, mais une limite est imposée par l'apparition de la mésophase et la coexistence, à ce stade, de deux phases de viscosités très différentes.

Sans additif, la mésophase apparaît vers 440°C, mais les fibres de carbone résultantes sont moins résistantes, nous l'avons vu, qu'après incorporation de divers polymères.

...

Les quatre additifs étudiés abaissent, toutes choses égales par ailleurs, d'une dizaine de degrés ce seuil de température, mais le comportement diffère selon qu'il s'agit d'une part du bisphénol F ou du naphthalène-formol, d'autre part des résines novolaques.

Dans le premier cas (figure 7), on observe après traitement à 430°C la présence de nombreuses sphérules de diamètre assez régulier compris approximativement entre 4 et 10 μm , à côté de particules du résidu insoluble mentionné au paragraphe précédent.

Avec les résines novolaques au contraire, on note d'emblée, sur un fond de très petites sphérules et à côté de particules de résidu de pyrolyse, des sphérules nettement plus grosses, de forme pseudosphérique, de diamètre de l'ordre de 20 μm (figures 8 et 9), et présentant une certaine bullosité interne due peut-être aux gaz de pyrolyse de l'additif (figure 10).

Il est remarquable également que, dès 430°C, et malgré leur taille relativement peu développée, certaines sphérules présentent déjà une coalescence marquée, alors que leur température d'apparition n'est certainement que de quelques degrés inférieure (figure 11).

Sans vouloir entrer dans le détail d'une interprétation certainement très délicate et faisant intervenir à la fois les propriétés et les réactivités comparées de la matière de base et des additifs ainsi que les conditions du traitement, ces quelques résultats montrent les différences de comportement de chaque type d'additif et la nécessité d'une étude précise de chacun d'eux pour aboutir à un produit traité dans les conditions optimales.

Le bisphénol F et le naphthalène-formol se dispersent plus tôt que les résines novolaques, et peut-être faut-il voir dans cette propriété la raison de la formation de sphérules plus nombreuses et plus régulières, alors que, même dans un mélange apparemment homogène, les résines novolaques subsisteraient sous forme d'amas plus individualisés qui serviraient de germes à la croissance des sphérules.

V. CONCLUSION

Cette étude préliminaire de l'interaction entre les résines de base et certains additifs fait ressortir la nécessité d'un examen microscopique à plusieurs étapes du traitement thermique préalable au fibrage pour définir les conditions optimales de dévolatilisation propres à assurer l'obtention d'un mélange à la fois parfaitement homogène et suffisamment débarrassé de ses fractions les plus légères. Il est tout particulièrement important de définir, en fonction des conditions de traitement adoptées, la température d'apparition de la mésophase anisotrope qui représente la température limite du traitement thermique et qui varie avec la nature de l'additif.

L'action des additifs consiste certainement en une pré-réticulation de la matière de base, par formation de liaisons carbone-carbone avec élimination d'hydrogène et, dans certains cas, d'eau lorsque la molécule d'additif porte des groupes fonctionnels oxygénés tels que les groupes phénoliques du naphthalène-formol et des résines formophénoliques. La réaction est d'autant plus précoce que la molécule d'additif est plus petite ; c'est ainsi que les résines formophénoliques, relativement très stables, demandent une température supérieure à 400 °C pour que leur dépolymérisation thermique permette leur dispersion homogène et leur interaction avec la résine pétrolière.

Cette phase de la recherche doit être complétée par l'examen de brai de houille filtré additionné des mêmes substances, ainsi que par l'étude de l'effet d'autres additifs, comme par exemple des résines formophénoliques plus polymérisées. Mais un autre volet de la recherche, qui sera mené parallèlement, portera sur des essais de fibrage, puis de transformation en fibre de carbone, de façon à déterminer l'ensemble des conditions opératoires conduisant aux meilleurs résultats finals.

- - - - -

APPAREIL POUR TRAITEMENT
FIG. 1- DE LA MATIERE PREMIERE

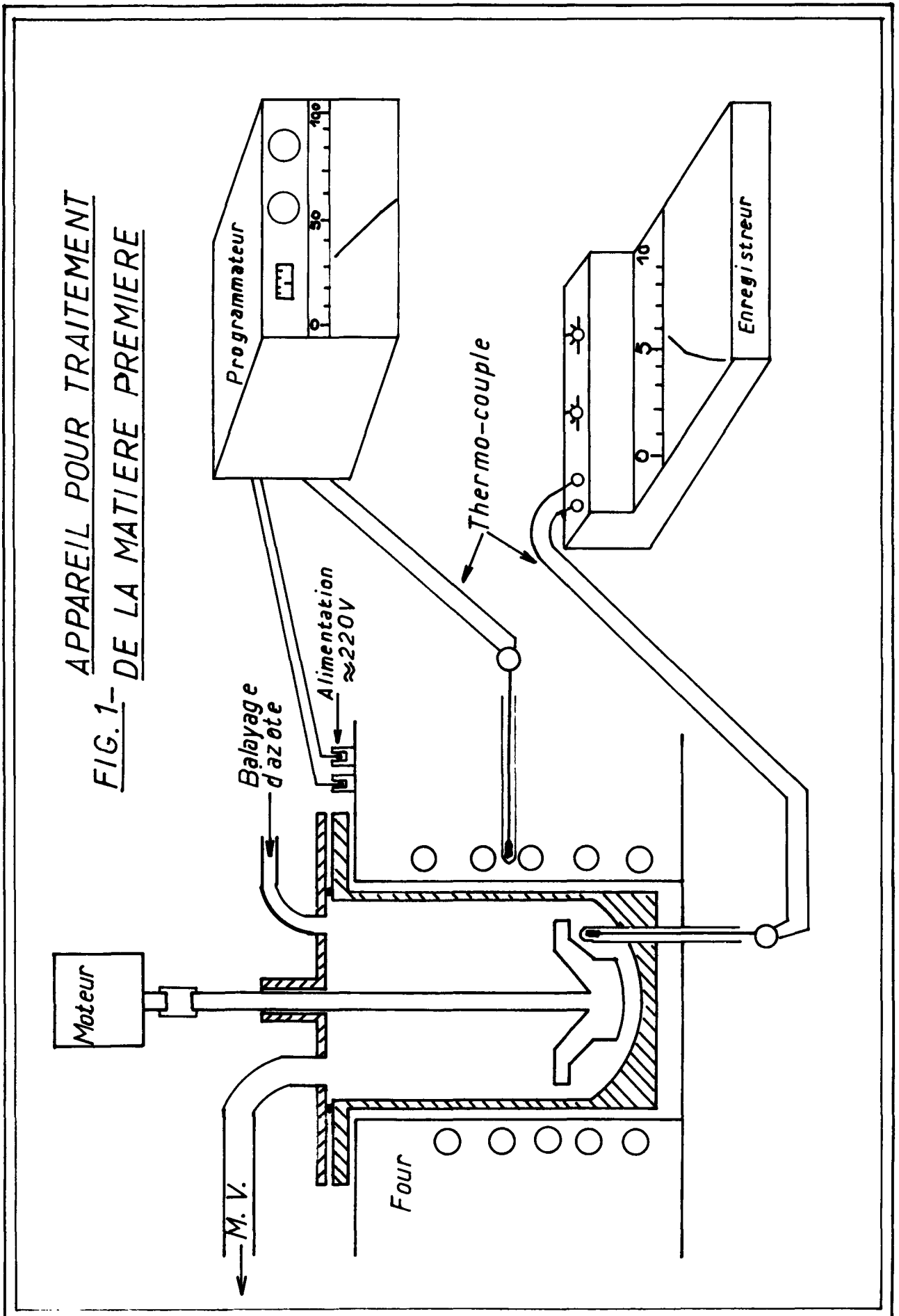
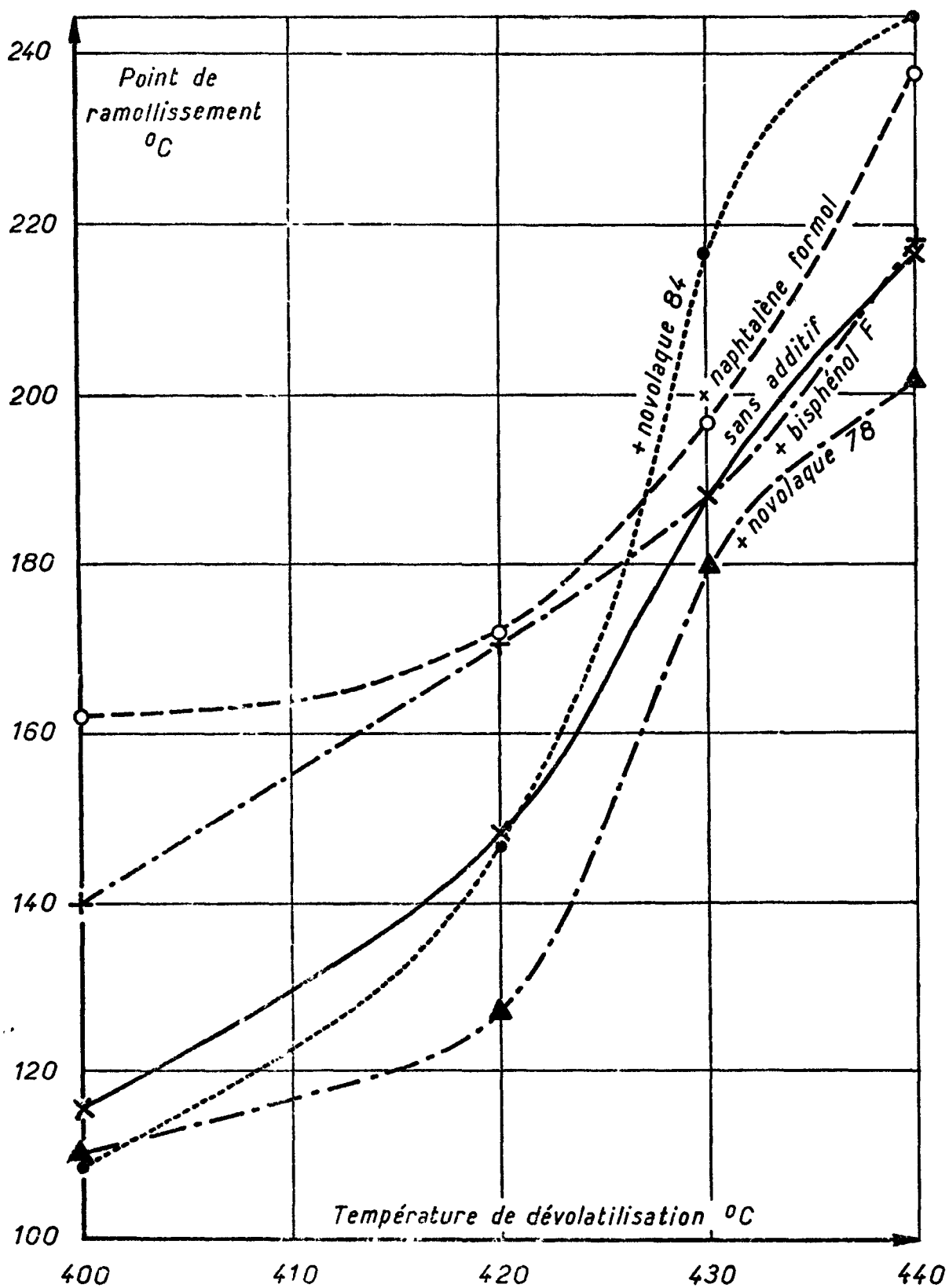


Figure 2



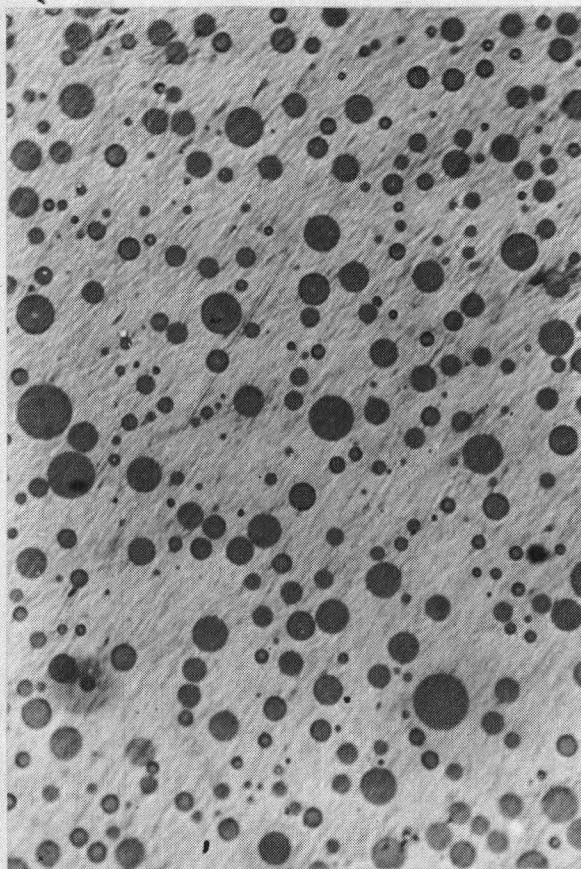


Figure 3 : Mélange résine Escorez 3102 + 30 % de résine novolaque fraîchement broyée, chauffage à 200°C. G = 350 x

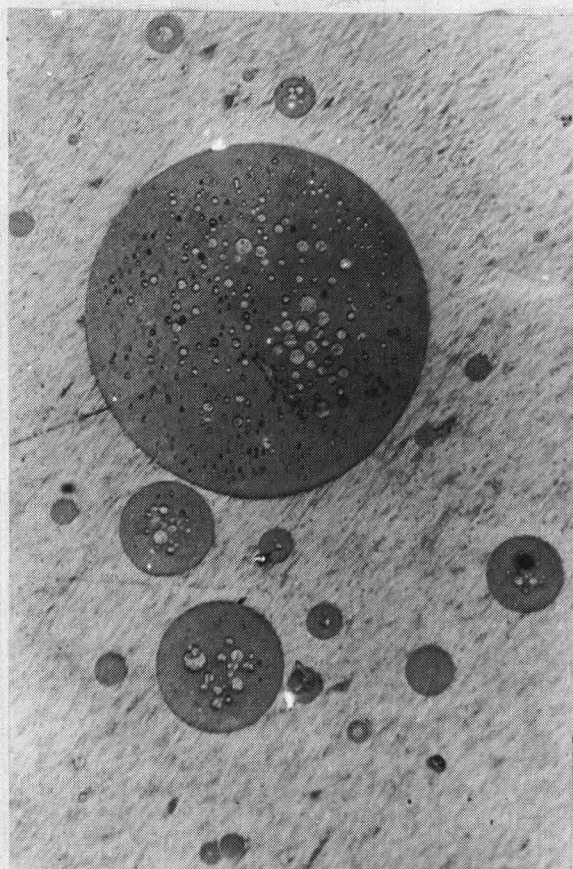


Figure 4 : Mélange résine Escorez 3102 + 10 % de résine novolaque oxydée, après chauffage à 200°C. G = 350 x

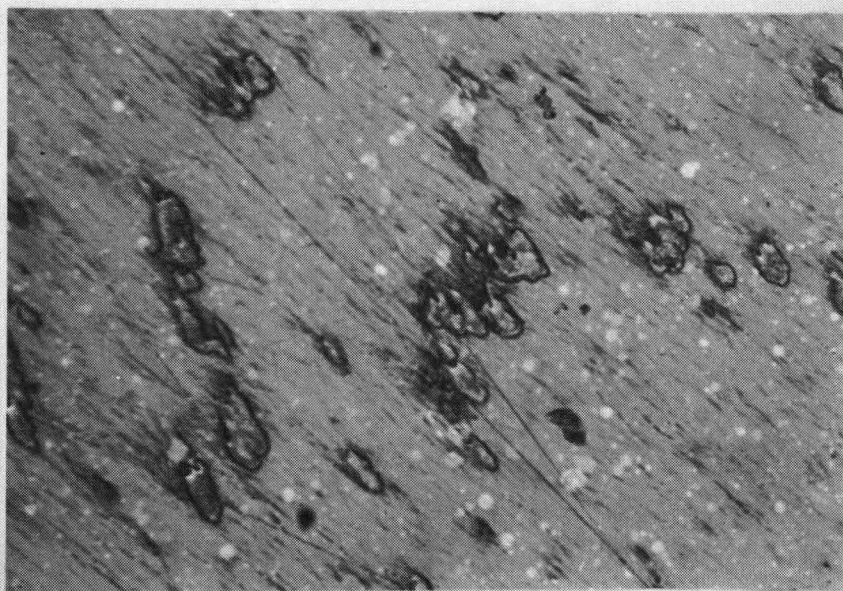


Figure 5 : Mélange résine Escorez 3102 + 10 % de résine novolaque oxydée, après chauffage à 460°C. G = 350 x

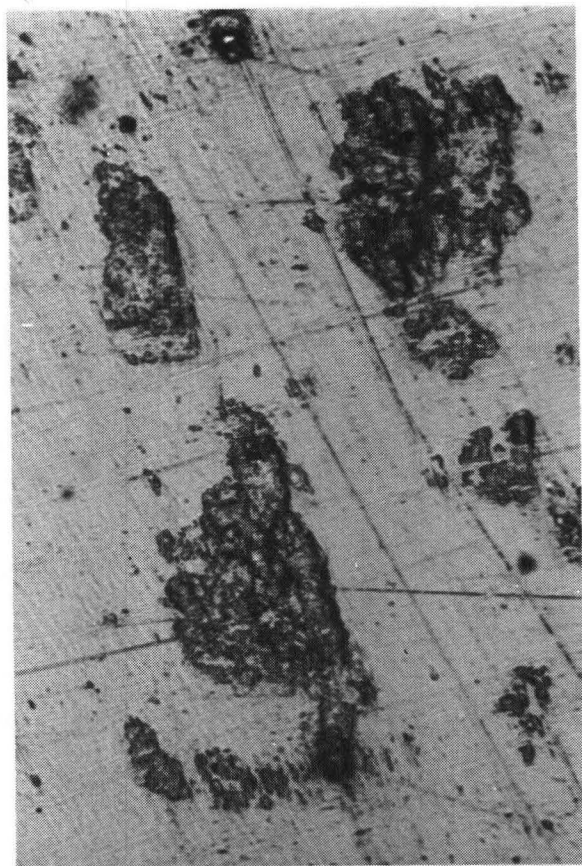


Figure 6 : Mélange résine Escorez 3102 + 10 % de résine novolaque, après chauffage à 450°C. G = 350 x



Figure 7 : Mélange résine Escorez 3102 + 10 % de bisphénol F, après chauffage à 430°C. G = 1700 x

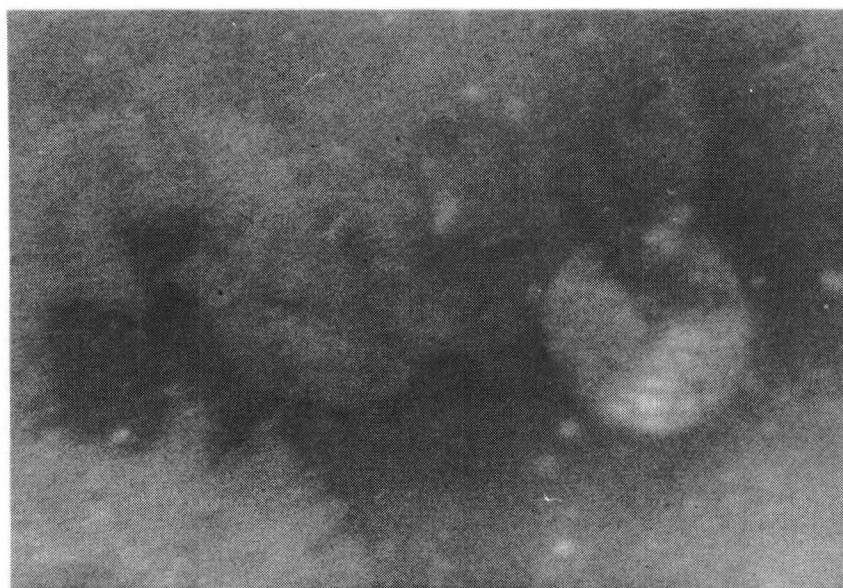


Figure 8 : Mélange résine Escorez 3102 + 10 % de résine novolaque, après chauffage à 430°C. G = 1700 x



Figure 9 : Mélange résine Escorez 3102 + 10 % de résine novolaque, après chauffage à 430°C. G = 1700 x



Figure 10 : Mélange résine Escorez 3102 + 10 % de résine novolaque, après chauffage à 430°C. G = 1700 x

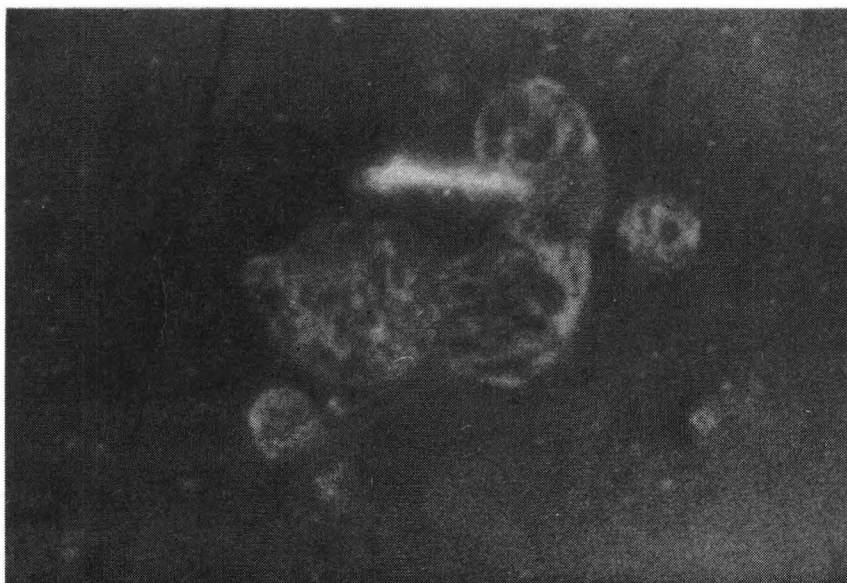


Figure 11 : Mélange résine Escorez 3102 + 10 % de résine novolaque, après chauffage à 430°C. G = 1700 x

Ein Näherungsverfahren zur Vorausberechnung des Schwindens von Koksofenchargen

Von Dr.-Ing. Erich Szurman, Essen

Bei der Hochtemperaturverkokung von Steinkohle in Horizontalkammeröfen bei Schüttbetrieb kann es unter bestimmten Bedingungen zu einem "schweren Ofengang" kommen; das heißt, der ausgegarte Koks läßt sich nicht oder nur schwierig aus dem Ofen drücken (1)¹. Als Ursachen dafür werden das Treiben und das mangelnde Schwinden angesehen. Es sind auch Kohlen bekannt, die vorübergehend stark treiben und anschließend ausreichend schwinden und umgekehrt. So liegt auch die Vermutung nahe, daß ein "schwerer Ofengang" vor allem auf ein mangelndes Schwinden zurückzuführen ist.

Ziel der Arbeit ist das Auffinden eines Zusammenhanges zwischen dem Schwinden des Besatzes einerseits und den stoffspezifischen Eigenschaften der Kokskohlen sowie den Betriebsbedingungen des Koksofens andererseits, wobei unter Schwinden eine Volumenänderung des Besatzes in horizontaler Richtung verstanden wird.

Ein großer Teil der Bemühungen von Fachleuten, das Verhalten der Kohle bei der Pyrolyse messend zu verfolgen, ist gleichzeitig zwei Phänomenen gewidmet, und zwar dem Treiben und dem Schwinden des Besatzes. Dabei muß auch erwähnt werden, daß das Treiben primär behandelt wurde.

Auf die zahlreichen im Laboratorium zur Bestimmung des Schwindens angewendeten Methoden (2 bis 6) soll hier nicht eingegangen werden, da die Meßergebnisse aufgrund der nicht vergleichbaren Bedingungen, vor allem hinsichtlich der Körnung der Kohle, der Dichte des Besatzes und des Wärmetransportes, nicht quantitativ auf Betriebsverhältnisse übertragen werden dürfen. Wesentlich betriebsnäher liegen die Verhältnisse bei halbtechnischen Verfahren (7 bis 9).

¹⁾ Die Zahlen in runden Klammern beziehen sich auf den Quellennachweis am Schluß des Aufsatzes.

Es ist versucht worden, einen Zusammenhang zwischen dem Schwinden einerseits und andererseits dem Anteil an Flüchtigen Bestandteilen, den Ergebnissen der petrographischen Analyse, dem Entgasungsverlauf, der Garungsdauer, der Heizzugtemperatur und der Schüttdichte zu finden. Das ist bisher nicht gelungen, da die den Komplex der Eigenschaften der Steinkohle beschreibenden Kenngrößen bzw. Kennzahlen nicht umfassend bekannt waren. Somit sind signifikante Einflußgrößen unberücksichtigt geblieben, und allgemeingültige Aussagen über das Schwindverhalten bei der Verkokung von Steinkohlen konnten nicht gemacht werden.

Eine mathematische Beschreibung des Schwindens in Abhängigkeit von den rohstoffspezifischen Eigenschaften der Steinkohle und den Betriebsbedingungen ist bis heute nicht erfolgt.

Die Schwierigkeit für das Auffinden von Abhängigkeiten zwischen dem Schwinden des Besatzes und den Rohstoffeigenschaften sowie den Betriebsbedingungen aus Messungen im Betriebsmaßstab liegt darin, daß es zur Zeit kein geeignetes Verfahren gibt, das messend das Schwinden des Besatzes während der Verkokung ermöglichen würde. Vielmehr wird im Betrieb die Schrumpfung mit Hilfe von Tastern gemessen, das heißt die Volumenänderung des Besatzes in vertikaler Richtung (Bild 1). Die im Betrieb gemessene Schrumpfung setzt sich aus der ersten und der zweiten Schrumpfung zusammen, wobei sicherlich die erste Schrumpfung mit der zweiten Schrumpfung und dem Schwinden phänomenologisch nicht zusammenhängt.

Die erste Schrumpfung wird durch die die Kohle durchströmenden Gase und Dämpfe hervorgerufen; damit werden die Kohlenkörner in Bewegung gesetzt, während die zweite Schrumpfung erst nach der Halbkoksbildung einsetzt. Für sie dürften die Aufhebung von Spannungen im Koksgefüge, eine dichtere Ordnung des Kristallgitters sowie Setzvorgänge verantwortlich sein, die durch Rißbildung herbeigeführt werden (10).

In neuerer Zeit sind umfangreiche Untersuchungen hinsichtlich des Schrumpfungsverhaltens von Halbkoxen aus Flözkohlen von D. Habermehl (11) im Hochtemperatur-Schock-Dilatometer durchgeführt worden, unter anderem mit folgendem Ergebnis:

1. Die Schrumpfung ist als Folge chemischer Reaktionen (pyrolytische Zersetzung) temperatur- und zeitabhängig. Deshalb gelangt sie bei Aufheizgeschwindigkeiten oberhalb 1,2 K/min erst nach einer gewissen Standzeit am Ende der Aufheizung zu ihrem Endwert.
2. Der Endwert der Volumenschrumpfung ist bei Endtemperaturen zwischen 550 und 900 °C unabhängig von den Aufheizbedingungen und wird nur durch die stofflichen Eigenschaften der Kohle bestimmt.
3. Bei den Schrumpfungsmessungen an zylindrischen Preßlingen zeigte sich, daß stets am Versuchsende bei allen Endtemperaturen die relative radiale Schrumpfung im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der relativen axialen übereinstimmt.

Unter Berücksichtigung aller bereits erwähnten Gesichtspunkte kann bei Übertragung auf Betriebsverhältnisse davon ausgegangen werden, daß zwischen der zweiten Schrumpfung und dem Schwinden, das heißt, zwischen der Volumenänderung in der vertikalen und in der horizontalen Richtung zumindest eine Abhängigkeit besteht, zum Beispiel wenn die Schrumpfung aufgrund der Setzvorgänge doch anisotrop verläuft.

Arbeitshypothese

Wie bereits erwähnt worden ist, ist das Schwinden als Folge pyrolytischer Zersetzung der Kohle temperatur- und zeitabhängig. Ferner ist bekannt, daß die Wärmetransportvorgänge während der Hochtemperaturverkokung von Steinkohle im Horizontalkammerofen bei Schüttbetrieb sich auf die zeitliche Temperaturänderung zurückführen lassen. Sie können mittels einer für die Verhältnisse im Koksofen erweiterten Fourier-Differentialgleichung für instationäre Wärmeleitung beschrieben werden

(12 bis 14). Die Fourier-Differentialgleichung für eine eindimensionale Aufheizung eines Körpers lautet:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{at}{l^2} \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}, \quad \frac{at}{l^2} = Fo \quad \dots\dots\dots [1]$$

$$\text{mit } a = \frac{\lambda}{\rho C_p}$$

Werden in der Gleichung für die Fourier-Zahl für die charakteristische Zeit t die Garungsdauer t_G und für die charakteristische Länge l die mittlere halbe Kammerbreite B eingeführt (15), so folgt:

$$Fo = \frac{t_G}{B^2 \rho} \frac{\lambda}{C_p}, \quad \frac{t_G}{B^2 \rho} = \frac{1}{K} \quad \dots\dots\dots [2]$$

Das kann folgendermaßen gedeutet werden: Die eindimensionale Aufheizung kann durch die spezifische Aufheizgröße K beschrieben werden, für den Fall, daß $\frac{\lambda}{C_p}$ konstant ist.

Dies bedeutet hypothetisch: Wird diese Voraussetzung $\left(\frac{\lambda}{C_p} = \text{konst}\right)$ zumindest annähernd in einem Bereich der spezifischen Aufheizgröße K erfüllt, folgt daraus, daß das Schwinden als temperaturzeitabhängige Größe in diesem Bereich mit der spezifischen Aufheizgröße K korrelierbar sein muß.

Auswertung der Technikerversuche

Auf die Schwierigkeit, das Schwinden im Betriebsmaßstab zu ermitteln, ist bereits hingewiesen worden. Darüber hinaus wird eine große Anzahl an Datensätzen benötigt, um statistisch gesicherte Aussagen zu erhalten. Deshalb sind für die Auswertung die im Technikum der Bergbau-Forschung

GmbH erhaltenen Versuchsergebnisse herangezogen worden.

Bei den halbtechnischen Versuchen handelt es sich um rund 150 Versuche, die sowohl bezüglich der Verkokungsbedingungen als auch hinsichtlich des Rohstoffes breit gestreut waren. Sowohl die Kenngrößen und Kennzahlen einiger untersuchter Kohlen als auch Angaben über Betriebsbedingungen sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Unter Berücksichtigung der Arbeitshypothese ist bei der Auswertung davon ausgegangen worden, daß auch die chemische Struktur der Kohle von Einfluß sein muß, wobei, wie bereits erwähnt, der Anteil an flüchtigen Bestandteilen für eine Charakterisierung des Rohstoffes nicht ausreicht.

Die Auswertung aller Datensätze zeigte, daß das Schwinden von Kohlen, die hinsichtlich ihres Schwindverhaltens gegenüber der spezifischen Aufheizgröße K dargestellt worden sind, tatsächlich in einem Bereich der spezifischen Aufheizgröße K , und zwar zwischen 18 und 24 g/cm h annähernd linear mit steigendem K -Wert abnimmt. Jedoch sowohl die absolute Lage als auch die Neigung der Ausgleichsgeraden ist stoffspezifisch bedingt. Im statistischen Mittel entspricht die Änderung des Schwindens bei Änderung des K -Wertes um 1 dem Zahlenwert des Operators a' . Der Operator a' , der sich beschreiben läßt unter anderem als:

$$\begin{aligned} a' &= f(\text{FB}_{i.\text{waf}}, G) \dots\dots\dots [3] \\ a' &= f(\text{FB}_{\text{RM}}, G_{\text{RM}}) \dots\dots\dots [4] \\ a' &= f(Q_A) \dots\dots\dots [5] \end{aligned}$$

spiegelt auch die Änderung der Koksfestigkeit M_{40} bei Änderung der spezifischen Aufheizgröße um 1 wider. Somit ist dann der quantitative Zusammenhang zwischen dem Schwinden und der Koksfestigkeit M_{40} gegeben, der qualitative wurde bereits beschrieben (18).

Analog zur Vorausberechnung der Koksfestigkeit M_{40} , die für den opti-

malen Körnungsaufbau der Kohle folgendermaßen berechnet wird:

$$M_{40} = b + a' K \dots\dots\dots [6]$$

wobei b die extrapolierte Festigkeit für $K = 0$ darstellt, kann auch das gemessene Schwinden S_{gem} formuliert werden:

$$S_{gem} = b_0 + a' K \dots\dots\dots [7]$$

mit b_0 für das extrapolierte Schwinden bei $K = 0$.

Doch hierzu ist es zunächst erforderlich, die Rechengröße b_0 , also das extrapolierte Schwinden, mathematisch zu erfassen. Die durchgeführte Regressionsanalyse ergab, daß b_0 als Funktion erster Ordnung des Operators a' mit hoher Signifikanz beschrieben werden kann:

$$b_0 = a_0 + a_1 |a'| \dots\dots\dots [8]$$

Die Gleichung für die Berechnung des Schwindens lautet somit:

$$S_{ber} = a_0 + a_1 |a'| + a' K \dots\dots\dots [9]$$

Die Angaben über die entsprechenden Regressionskoeffizienten, Bestimmtheitsmaß und Reststandardabweichung sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Eine Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen Werte für das Schwinden ist im Bild 2 dargestellt.

Die mit der Gleichung 9 erzielbare Genauigkeit der Vorausbestimmung des Schwindens ist naturgemäß begrenzt durch die Bestimmungsgenauigkeit der zur Berechnung erforderlichen Untersuchungen, wie Probenahme, Anteil an Flüchtigen Bestandteilen, Dilatationsverlauf und durch den Streubereich der spezifischen Aufheizgröße K . Es hat sich auch gezeigt, daß bei Parallelversuchen aus verfahrenstechnischen Gründen das gemessene Schwinden um bis zu ± 1 mm schwanken kann.

Unter diesen Aspekten ist die Reststandardabweichung der Gleichung 9

von 1,1 als klein und das berechnete Schwinden als übereinstimmend mit dem gemessenen anzusehen. Das Ergebnis bestätigt die aufgestellte Hypothese.

Überprüfung des Näherungsverfahrens

Zur Prüfung der Gleichung 9 sind im Technikum der Bergbau-Forschung GmbH gezielte Versuche durchgeführt worden. Es sind dabei bezüglich des Inkohlungsgrades unterschiedliche Kohlen mit Flüchtigen Bestandteilen zwischen 19 und 28 Gew.-% (i.waf) bei Heizzugtemperaturen von 1150 °C, 1250 °C und 1350 °C untersucht worden. Die entsprechenden gemessenen und berechneten Werte sind dem Bild 3 zu entnehmen. Wie daraus zu ersehen ist, stimmt das gemessene Schwinden im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem berechneten überein.

Der Zusammenhang zwischen Schwinden im Technikum und Schrumpfung im Betrieb

Durch die Abhängigkeit des Verhältnisses höchster Temperatur an der Kammerwand zur Garungsdauer von der spezifischen Aufheizgröße K ist nachgewiesen worden, daß die Verkokungsreaktion, bezogen auf die oben angegebenen Einflußgrößen und somit bei allen spezifischen Aufheizgrößen K, unabhängig davon ist, ob sie im Technikumsmaßstab oder im Betriebsmaßstab abläuft (14). Somit ist zu erwarten, daß das im Technikum gemessene Schwinden mit der zweiten im Betrieb bei vergleichbaren Verkokungsbedingungen gemessene Schrumpfung korreliert.

Zur Klärung dieser Frage sind die auf der Versuchskokerei des Steinkohlenbergbauvereins durchgeführten Untersuchungen herangezogen worden. Es handelte sich dabei um Kohlen mit dem Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen zwischen 20 und 28 Gew.-% (i.waf).

Für die entsprechenden Kohlen und Verkokungsbedingungen ist das Schwinden nach Gleichung 9 berechnet und ins relative umgerechnet worden. Das Ergebnis des Vergleichs mit der zweiten relativen bei diesen Verkokungsbedingungen gemessenen Schrumpfung ist im Bild 4 dargestellt. Aufgrund der für eine hohe statistische Sicherheit der Aussage nicht ausreichenden Anzahl an Versuchen kann hier nicht ohne weiteres über eine Korrelation gesprochen werden, doch die gute Korrelationstendenz läßt eine solche erwarten. Da es sich hierbei um eine sehr wichtige Aussage handelt, werden zu deren Erhärtung weitere Vergleichsuntersuchungen erforderlich sein.

Folgerungen aus der mathematischen Erfassung des Schwindens von Koksofenchargen

Im Bild 5 ist der Einfluß des Gehaltes an Flüchtigen Bestandteilen und des Koksbildungsvermögens G auf das Schwinden bei konstanten Verkokungsbedingungen dargestellt. Das Schwinden ist für eine spezifische Aufheizgröße von 19 g/cm h und eine mittlere Kammerbreite von 450 mm berechnet worden.

Das Bild 6 zeigt die entsprechende Abhängigkeit von den Verkokungsbedingungen, ausgedrückt durch den K -Wert und von dem Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen. Wie zu ersehen ist, wird das Schwinden mit steigender spezifischer Aufheizgröße K , das heißt bei gleicher Schüttdichte und Kammerbreite mit kürzerer Garungsdauer geringer. Auch darin ist eine Bestätigung der Betriebserfahrungen zu sehen nach denen eine Koksofencharge durch Verkürzen der Garungsdauer ein niedrigeres Schwinden aufweist oder es gar zum sogenannten schweren Ofengang kommt. Bei hochinkohlten Kohlen ist der Einfluß der Verkokungsbedingungen auf das Schwinden geringer.

Die Grenzen für die Anwendung der Gleichung zur Berechnung
des Schwindens von Koksofenchargen

Die Grenzen für die Anwendung der Methode sind gegeben durch den Gehalt der Einsatzkohle an Flüchtigen Bestandteilen zwischen 18 und 30 Gew.-% (i.waf), durch die Verkokungsbedingungen mit K zwischen 18 und 24 g/cm h bei Schüttbetrieb, durch den Inertinitanteil bis 20 Vol.-%, durch das Koksbildungsvermögen G mit Zahlenwerten zwischen 0,95 und 1,1 und durch den Aschegehalt der Einsatzkohle, der innerhalb des für Ruhrkohle üblichen Rahmens liegen muß.

Zusammenfassung

Durch Auswerten umfangreicher Untersuchungsergebnisse aus dem Technikum der Bergbau-Forschung GmbH zum Problem des Schwindverhaltens von Koksofenchargen bei der Horizontalkammerverkokung im Schüttbetrieb wurde es möglich, das Schwinden in Abhängigkeit vom Rohstoff und von den Verkokungsbedingungen zu beschreiben. Als signifikante Einflußgrößen erwiesen sich der Operator a' als Funktion des Anteils an Flüchtigen Bestandteilen und des Koksbildungsvermögens wie auch die spezifische Aufheizgröße K, durch die die Verkokungsbedingungen ausgedrückt werden.

Vergleichsuntersuchungen im Technikums- und Betriebsmaßstab zwischen Schwinden (Technikum) und der zweiten Schrumpfung im Betrieb haben eine gute Korrelationstendenz ergeben, die durch weitere Vergleichsuntersuchungen eine gesicherte Abhängigkeit erwarten läßt. Es muß geprüft werden, auf welche Weise sich der Gültigkeitsbereich dieser Methode, vor allem bezüglich der spezifischen Aufheizgröße K, erweitern läßt. Diese Frage ist besonders wichtig für einen unter forcierten Verkokungsbedingungen geführten Kokereibetrieb.

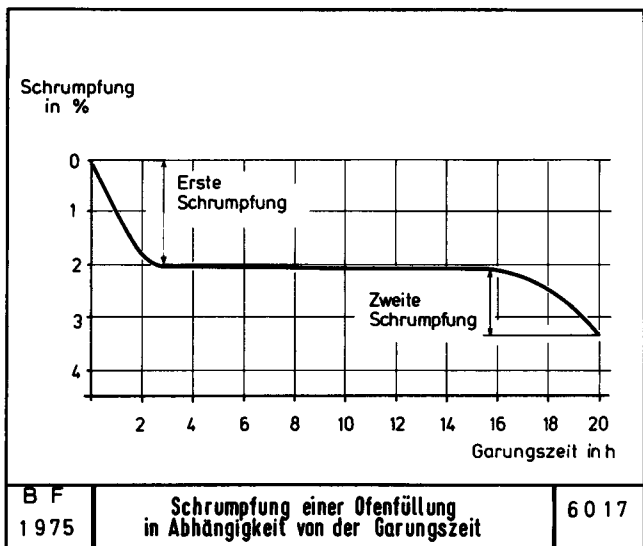


Bild 1

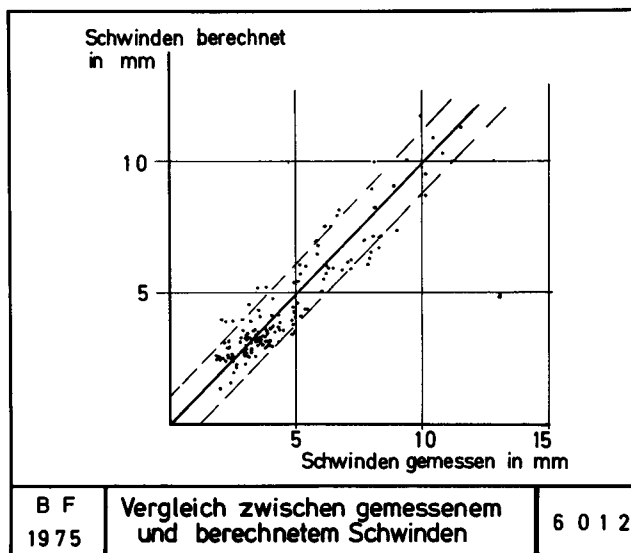


Bild 2

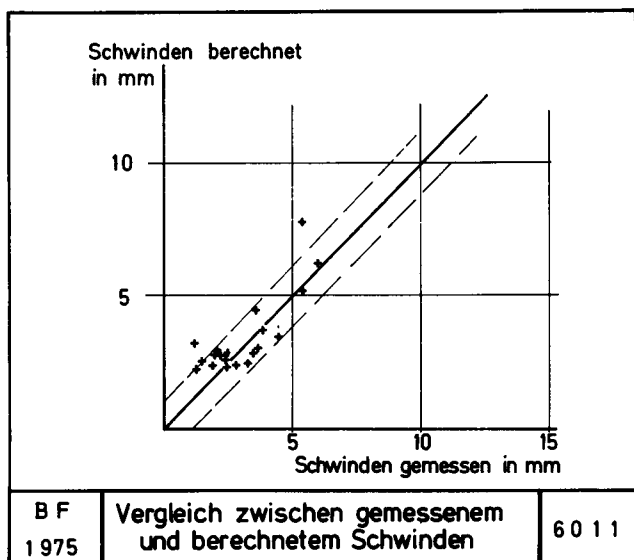


Bild 3

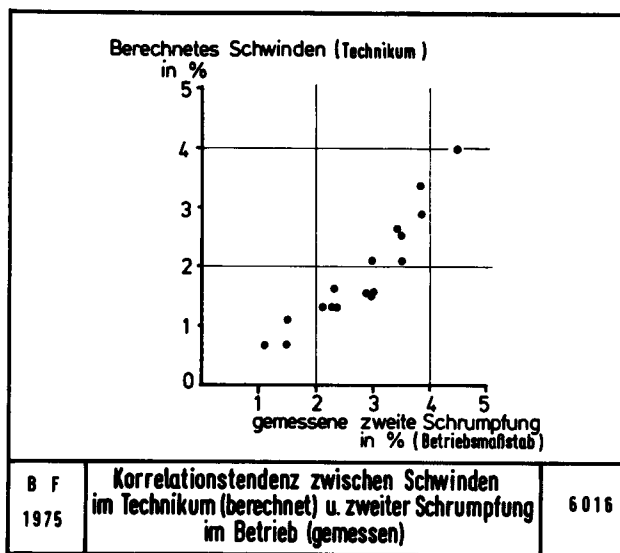


Bild 4

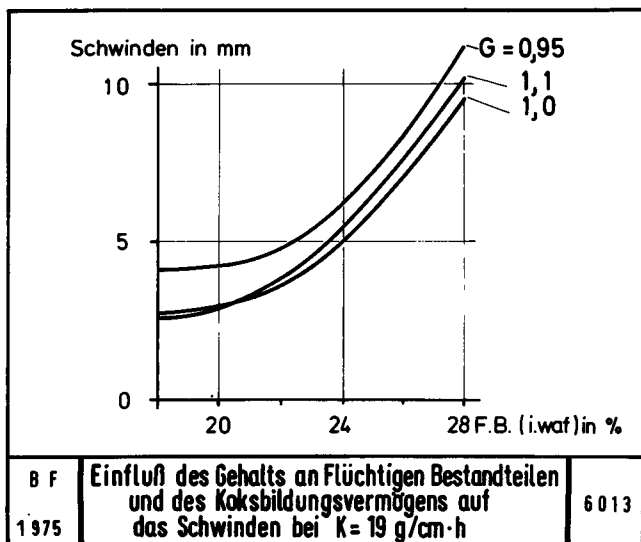


Bild 5

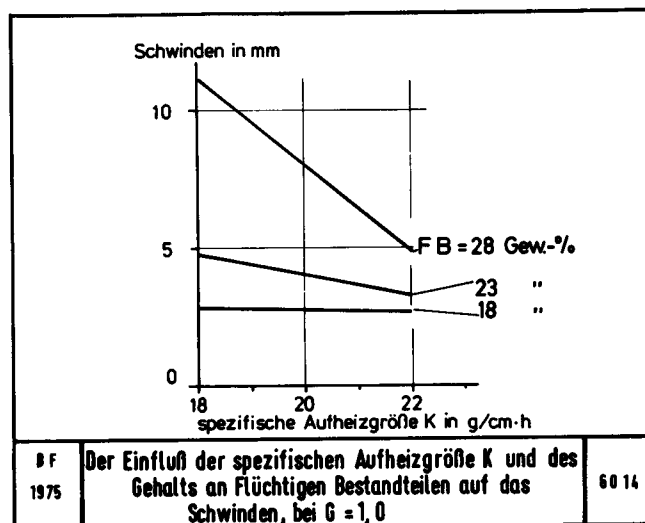


Bild 6

A n h a n g

Größen, Formelzeichen und Einheiten

Größe	Formelzeichen	Einheit
Temperaturleitfähigkeit	a	m ² /h
Operator	a'	
Extrapolierte Koksfestigkeit für K = 0	b	g/100 g
Extrapoliertes Schwinden für K = 0	b ₀	mm
Mittlere halbe Kammerbreite	B	cm
Mittlere spezifische Wärmekapazität des Reaktorinhaltes	C _p	kcal/kg K
Fourier-Zahl	Fo	
Anteil an Flüchtigen Bestandteilen	FB	g/g
Koksbildungsvermögen	G	
Spezifische Aufheizgröße	K	g/cm h
Länge	l	cm
Wärmeleitfähigkeit	λ	kcal/m h K
Schüttdichte (feucht)	ρ	g/cm ³
Garungsdauer	t _G	h
Temperatur	θ	°C

Tabelle 1: Kenngrößen und Kennzahlen der untersuchten Kohlen; Angaben über Betriebsbedingungen und über das berechnete und das gemessene Schwinden

Fl. Best. (i. waf)	Erweich. temp.		Verfest. temp.		Kontr. in %		Dilatation in %		Koks- bildungs- vermögen G	Operator a'	Schütt- dichte (feucht) in g/cm ³	Garungs- dauer in h	spez. Aufheiz- größe in g/cm h	ber. gem. Schwinden in mm	
	in °C	in °C	in °C	in %	in %	in %	in mm	in mm							
25,6	369	466	24	94	1,074	0,900	0,819	17,5	23,7	2,3	2,6				
25,8	374	467	24	90	1,068	0,930	0,819	17,0	24,4	1,6	2,4				
25,7	372	467	24	92	1,071	0,920	0,819	17,25	24,0	2,0	2,5				
27,2	375	467	16	51	1,061	1,310	0,784	18,0	22,1	4,2	4,3				
27,3	368	476	16	52	1,072	1,370	0,790	18,0	22,2	4,2	3,5				
19,3	440	509	21	53	1,030	0,012	0,771	21,0	18,6	2,7	3,0				
22,7	398	467	23	105	1,054	0,294	0,776	16,5	22,8	2,8	3,2				
19,3	440	509	21	53	1,030	0,012	0,717	20,0	18,2	2,7	2,0				
21,7	403	490	21	93	1,066	0,178	0,749	19,5	19,4	3,3	3,0				
21,7	403	490	21	93	1,066	0,178	0,705	19,0	18,8	3,4	3,4				
26,1	379	472	21	128	1,085	1,080	0,695	17,0	20,7	5,5	4,9				
26,9	377	477	25	100	1,076	1,270	0,648	16,25	20,2	6,5	5,8				
29,9	385	467	29	157	1,071	2,350	0,768	17,25	22,5	4,4	3,0				
28,1	367	475	23	178	1,100	1,860	0,755	17,75	21,5	6,1	5,5				
23,3	394	477	24	35	1,018	0,390	0,793	18,0	22,3	3,0	2,4				
28,6	369	467	20	128	1,094	1,900	0,815	18,0	22,9	3,4	3,4				
28,7	378	477	27	155	1,089	1,940	0,771	17,25	22,6	4,5	4,9				
29,5	379	463	30	22	0,985	2,300	0,777	18,0	21,9	5,9	6,8				
25,9	366	466	23	29	1,014	0,938	0,775	17,5	22,4	3,4	3,9				
25,1	388	473	22	27	1,010	0,750	0,778	17,75	22,2	3,5	3,8				
22,7	396	477	25	48	1,030	0,280	0,784	18,0	22,1	3,0	3,8				
20,4	398	481	28	45	1,022	0,057	0,787	18,0	22,1	2,7	3,0				
30,7	364	466	22	151	1,100	2,850	0,762	17,5	22,0	6,4	6,0				
27,5	377	471	27	177	1,089	1,520	0,784	18,5	21,5	4,9	4,1				
25,3	380	470	17	75	1,072	0,820	0,768	17,75	21,9	3,8	4,9				
25,6	376	470	26	142	1,083	0,941	0,708	18,5	19,4	6,3	7,2				

Tabelle 2: Ergebnisse der Regressionsrechnung

Zielgröße	Ansatz	Regressionskoeffizienten Nummer	Zahlenwert	t-Wert	Koeffizientenbereich	Bestimm- heitsmaß	Total- standardabweichung	Rest- abweichung
Extra- poliertes Schwinden	Gleichung 8	a_0	$0,262718 \cdot 10^1$	186,2	$0,244 \cdot 10^1$ bis $0,28 \cdot 10^1$	99,59	$0,1699 \cdot 10^2$	$0,109 \cdot 10^1$
		a_1	$0,2332047 \cdot 10^2$		$0,23 \cdot 10^2$ bis $0,235 \cdot 10^2$			

Quellennachweis

1. Szurman, E. und W. Simonis: Der maximale Gasdruck bei der Hochtemperaturverkokung von Steinkohle. Glückauf-Forsch.-H. 34 (1973) S. 68/74.
2. Hofmeister, B.: Das Treiben der Steinkohle bei der Verkokung. Glückauf 66 (1930) S. 325/32, 365/72.
3. Koppers, H. und A. Jenkner: Bestimmung des Treibdrucks von Kohlen im Laboratorium und in Großversuchen. Glückauf 67 (1931) S. 353/62.
4. Macura, H.: Neue Erkenntnisse über das Verhalten von Steinkohlen bei der Erhitzung. T.4. Schwindungsvorgang, Dehnungsvorgang und Koksfestigkeit. Öl und Kohle 39 (1943) S. 365/77.
5. Asbach, H.R.: Ein selbsttätiges Meßgerät zur Bestimmung des Treibverhaltens von Kohle. Techn. Mitt. Krupp Forsch.-Ber. 4 (1941) S. 162/71.
6. Kozina, A., und M. Pisa: Kokereiwesen. Praha: SNTL 1958.
7. Mohrhauer, P.: Treibdruckbestimmung im Laboratorium unter betriebsnahen Verkokungsbedingungen. Brennst.-Chem. 41 (1960) S. 129/32.
8. Eisenberg, A., G. Juranek, H. Ritter und H. Umbach: Untersuchungen über das Treibverhalten von Kokskohle im Versuchsofen. Brennst.-Chem. 41 (1960) S. 110/13.
9. Echterhoff, H.: Ein neues Verfahren zum Messen der Treibkraft durch die Wand eines halbtechnischen Koksofens. Glückauf-Forsch.-H. 27 (1966) S. 115/25.
10. Beck, K.-G., R. Beckmann, W. Weskamp und W. Dressler: Der Einfluß des Wassergehaltes der Kokskohle auf die Hochtemperaturverkokung im Horizontalkammerofen bei Schüttbetrieb. Glückauf 100 (1964) S. 839/52.
11. Habermehl, D., J. Lehmann und W. Peters: Das Bläh- und Schrumpungsverhalten im Hochtemperatur-Schock-Dilatometer. Glückauf-Forsch.-H. 35 (1974) S. 153/62.

12. Rohde, W., W. Simonis und W. Peters: Berechnung und Messung des instationären Temperaturfeldes bei der Steinkohlenpyrolyse im Koksofen. Brennst.-Chemie 50 (1969) S. 1/8.
13. Kasperczyk, J. und W. Simonis: Die Hochtemperaturverkokung von Steinkohle im Horizontalkammerofen bei Schüttbetrieb als Temperatur-Zeit-Reaktion. Glückauf-Forsch.-H. 32 (1971) S. 23/34.
14. Hofherr, K und W. Simonis: Der Zusammenhang zwischen der zeitlichen Änderung der Temperaturfelder bei der Hochtemperaturverkokung von Steinkohle im Laboratorium, im Technikum und im Betrieb. Glückauf-Forsch.-H. 32 (1971) S. 35/49.
15. Simonis, W.: Mathematische Beschreibung der Hochtemperaturverkokung von Koks-kohle im Horizontalkammerofen bei Schüttbetrieb. Glückauf-Forsch.-H. 29 (1968) S. 103/19.
16. Simonis, W. und G. Gnuschke: Der Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der mikroskopischen Analyse und der Elementaranalyse von Steinkohle. Glückauf-Forsch.-H. 32 (1971) S. 50/51.
17. Simonis, W.: Ein Operator für das Verhalten der Kohle bei der Pyrolyse. Glückauf-Forsch.-H. 29 (1968) S. 291/94.
18. Nadziakiewicz, J.: Entstehung der Risse im Koks und der Mechanismus des Verkokungsprozesses. Koks-Smola-Gaz (1957) S. 231/40.

Anwendungsbereich der von kohlenpetrographischen
Analysen ausgehenden Formeln zur Berechnung der
Koksfestigkeit.

von M.-Th. Mackowsky

Die größte praktische Bedeutung hat die Kohlenmikroskopie im Zusammenhang mit der Kokserzeugung insbesondere in der Kennzeichnung der Kokskohlen mit Hilfe der Kohlenartenanalyse und der Maceralgruppenanalyse. Für beide Analysenverfahren wurden in den vorangegangenen Jahren durch die Unterkommission für die kohlenpetrographische Analyse Analysenmethoden erarbeitet, die im Internationalen Lexikon für Kohlenpetrologie veröffentlicht wurden.

Parallel zu den Arbeiten der ICCP wurden in den verschiedenen Ländern Versuche unternommen, aufbauend auf den mikroskopischen Analysen, die Koksfestigkeit zu berechnen. Da ziemliche Unklarheit über die Anwendungsbereiche der verschiedenen Berechnungsverfahren herrschte, beschloß die Unterkommission, die verschiedenen Verfahren an Kohlen aus Lagerstätten mit unterschiedlicher Zusammensetzung nach Kohlenarten und Maceralgruppen zu testen, um am Ende der Versuche zu entscheiden, ob einer Methode wegen allgemeiner Anwendbarkeit der Vorzug gegeben werden kann oder ob alle Methoden gleichwertig nebeneinander bestehen können.

Zur Diskussion standen folgende Methoden:

- 1.) Die russische Methode nach Ammosov und Eremin.
- 2.) Die auf der russischen Methode aufbauende amerikanische Methode nach Shapiro, Gray und Eusner, bei der ausgehend von

Reflexionsmessungen an Vitriniten und der Maceralgruppenanalyse der Anteil an reaktives und inerts erfaßt wird. Mit Hilfe dieser Werte kann dann der strength index (K)

$$K_{\text{(Blend)}} = \frac{\left(\frac{K_{\text{(Vt 1)}} \times \text{Reaktives}}{\text{(Vt 1)}} \right) + \left(\frac{K_{\text{(Vt 2)}} \times \text{Reaktives}}{\text{(Vt 2)}} \right) + \dots + \left(\frac{K_{\text{(Vt 21)}} \times \text{Reaktives}}{\text{(Vt 21)}} \right)}{\text{Total reaktives in blend}}$$

und der

$$\text{Comp.-Bal.-Index} = \frac{\text{Total Reactives (Vt 1)}}{\text{Optimum R ratio I (Vt 1)}} + \frac{\text{Total Reactives (Vt 2)}}{\text{Optimum R ratio I (Vt 2)}} + \dots + \frac{\text{Total Reactives (Vt 21)}}{\text{Optimum R ratio I (Vt 21)}}$$

Total inerts = Micrinite + macrinite + sclerotinite + fusinite + 2/3 semifusinite.

berechnet werden. Aus beiden läßt sich, wie die Abbildung 1 zeigt, der ASTM-stability-index mit einer Genauigkeit von ± 1,5 Punkte ermitteln.

3.) Weitere Anwendungsbereiche der russisch/amerikanischen Methode

In Großbritannien wird zum Teil die unter 2.) geschilderte Methode von Shapiro, Gray und Eusner angewandt. Dies geschieht unter Aufteilung der Exinite im Verhältnis 1 : 1 auf die V-Stufen 2 und 3 und 1/3 des Inertinitis im Verhältnis 1:1:1 auf die V-Stufen 12, 15 und 18. Berechnet wird der ASTM-stability-index und anschließend unter Verwendung der nachstehend aufgeführten Formel M_{40} .

$$M_{40} = 0,532 \cdot \text{ASTM-stability-index} + 45 \text{ (B.S.C. Appleby)}$$

Das NCB benutzt für die Berechnung von M_{40} eine etwas andere Formel:

$$M_{40} = 0,883 \cdot \text{ASTM-stability-index} + 25,94.$$

In grundsätzlich ähnlicher Form werden die von Shapiro, Gray und Eusner entwickelten Formeln auch in Frankreich, Südafrika, Canada und der Tschechoslowakei angewendet. In Frankreich wird auf Vorschlag von B. Alpern der gesamte Semifusinit zu den inerts gerechnet und der Exinit auf alle in den jeweiligen Koks-kohlen enthaltenen V-Stufen im gleichen Verhältnis wie die Vitrinite aufgeteilt.

4.) Die japanische Methode.

Diese Methode zur Berechnung der Koks-festigkeit kann als eine Anpassung der russisch/amerikanischen Verfahren an die in Japan übliche Methode zur Festigkeitsbestimmung des Kokses aufgefaßt werden. Zur Berechnung des Drum-index DI_{15}^{30} wird, wie Abbildung 2 zeigt, das gleiche Koordinatensystem wie bei Shapiro, Gray und Eusner zur Ermittlung des ASTM-stability-index (Tumbler Test) verwendet. Nach Mijazu war es jedoch erforderlich, das optimale Verhältnis von inerts zu reactives für jede V-Stufe zu ändern. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind der Abbildung 3 zu entnehmen. Der Drum-index kann nach Angaben der Japaner mit zufriedenstellender Genauigkeit berechnet werden. Zur Vereinfachung der Auswertung sind in Abbildung 4 Kurvenscharen angegeben die es gestatten, bei Kenntnis von \bar{R}_m und dem Anteil an inerts DI_{15}^{30} mit hinreichender Genauigkeit abzulesen.

Im Gegensatz zu den bisher geschilderten Methoden, deren Grundlage die russisch/amerikanische Konzeption ist, wird in zwei neuen Berechnungsmethoden, die zur Zeit in Großbritannien in Erprobung sind, wiederum ausgehend von den Maceralgruppen und Kohlenartenanalysen, direkt M_{40} ermittelt.

5.) Methode Appleby-Frodingham.

Appleby-Frodingham bestimmt den Anteil an inerts und \bar{R}_{max} der V-Stufen < 14 . Die Ermittlung von M_{40} erfolgt über empirisch ermittelte Kurvenscharen im Diagramm $\bar{R}_{max} < 14/\text{total inerts}$. Enthält eine Koks-kohle höher inkohlte Kohlen, also Kohlen mit V-Stufen > 14 , ist eine Korrektur für M_{40} zu berücksichtigen.

6.) Methode von A.H.V. Smith.

Eine - wie es scheint - anfänglich speziell für Kokskohlenmischungen aus hochflüchtigen Kohlen (V-Stufen 7 - 11) von A.H.V. Smith entwickelte Methode zur Berechnung der Koksfestigkeit berücksichtigt stärker als die bisher erwähnten die Größe und den Anteil des Inertinits und der Mineralsubstanz im Korn > 3 mm und den Anteil von Inertinit und Mineralsubstanz im Anteil $< 0,12$ mm. Unter Verwendung der in Abbildung 5 wiedergegebenen Beziehung zwischen \bar{R}_{\max} , dem Inertinitgehalt und M_{40} , wird M_{40} für jede V-Stufe abgelesen, mit dem Anteil an reaktives in jeder V-Stufe multipliziert und anschließend durch die Gesamtmenge der Reactives dividiert.

$$M_{40} = \frac{\left(\begin{array}{cc} \text{React.} & \times M_{40} \\ R_{07} & R_{07} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{cc} \text{React.} & \times M_{40} \\ R_{08} & R_{08} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{cc} \text{React.} & \times M_{40} \\ R_{011} & R_{011} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{cc} \text{React.} & \\ R_{07} & - 11 \end{array} \right)}$$

Anschließend wird unter Verwendung der in Abbildung 6 wiedergegebenen Kurven M_{40} bezüglich des Anteils an total inerts (Inertinit + Asche bzw. Mineralsubstanz im Korn > 3 mm und $< 0,12$ mm) korrigiert.

Enthält die Kokskohle neben Komponenten aus dem Reflexionsbereich V7 - V11 auch noch Anteile zwischen 0 und 25 % der V-Stufen 14 - 16, so kann sowohl M_{40} als auch M_{10} - wie die Abbildung 7 zeigt - ein zweites Mal korrigiert werden.

An der Erweiterung der Formeln auf den gesamten Inkohlungs-bereich der in den Kokskohlen möglicherweise enthaltenen V-Stufen wird genau so gearbeitet wie an der Überprüfung der Korrekturen für den Einfluß des Inertinits und der Mineralsubstanz im Korngrößenbereich > 3 mm und $< 0,12$ mm.

7.) Methode Australien nach Brown, Taylor und Cook.

Die australische Methode nach Brown, Taylor und Cook berücksichtigt die Summe von Vitrit und Clarit als "Index of petrographic composition", der gegen den rank-index (mittlerer C-Gehalt bzw. \bar{R}_{\max}) aufgetragen wird. Abbildung 8 zeigt die Beziehungen zwischen dem index of petrographic composition, dem rank-index und dem free swelling-index, M_{40} , 1/4" hardness

factor und dem shattertest. Mit Hilfe dieser Kurvenscharen lassen sich die 3 genannten Kenngrößen mit einigermaßen befriedigender Genauigkeit schnell und einfach ablesen.

8.) Methode Mackowsky/Simonis.

Einen grundsätzlich anderen Weg zur Vorausberechnung von M_{40} , M_{10} und der Ausbeute an Kohlenwertstoffen beschreiben Mackowsky und Simonis, aufbauend auf den Arbeiten von Beck, Simonis und Gnuschke. Hierbei werden ausgehend von den Ergebnissen der Maceralgruppen- und der Kohlenartenanalyse der Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen der Koks-kohle (FB_{RM}) und das Koks-bildungsvermögen G_{RM} berechnet. Zur Ermittlung von M_{40} ist - wie aus Abbildung 9 zu entnehmen ist - der Körnungsaufbau der Koks-kohle in Form der Summenabweichung (M_S) und der Verkokungsbedingungen wie Wandtemperatur, Garungszeit und Schüttgewicht zu berücksichtigen (k-Wert).

Damit ist ein sehr flexibles Berechnungsverfahren entwickelt worden, dessen Nachteil zur Zeit noch darin besteht, daß sowohl für den k-Wert als auch für den Inkohlungs-bereich und der Verkokungsgeschwindigkeit Grenzen gesetzt sind, an deren Überwindung zur Zeit gearbeitet wird. Die Umrechnung der M_{40} -Werte in ISO-Wert für M_{40} bzw. M_{10} (ISO rec 556) ist möglich.

Durch die Untersuchung von Falk ist es gelungen, die Koks-festigkeit nicht nur für den Schüttbetrieb sondern auch für den Stampfbetrieb zu berechnen. Es wurde davon ausgegangen, daß der Stampfbetrieb als ein Extremfall einer Verkokung im Schüttbetrieb angesehen werden kann. Durch Regressionsrechnung wurden die Werte von M_{40Sch} zu M_{40ST} bzw. M_{10Sch} und M_{10ST} zueinander in Beziehung gesetzt. Über die Größe ΔM_{40} bzw. ΔM_{10} können beide Werte - gleiche Verkokungsbedingungen vorausgesetzt - ineinander überführt werden.

Seit dem letzten Karbon-Kongress wurden die verschiedenen Methoden und ihre Anwendungsmöglichkeiten an drei englischen, einer australischen, einer deutschen und schließlich einer polnischen Koks-kohle erprobt.

Aus den 7 verschiedenen Untersuchungsreihen soll auf die beiden letzten etwas ausführlicher eingegangen werden, und zwar

1. weil die Werte für die Koksfestigkeit zumindest M_{40} und M_{10} im Betrieb ermittelt wurden und nicht in Versuchskoksöfen mit zum Teil stark abweichenden Verkokungsbedingungen,
2. weil Schüttbetrieb und Stampfbetrieb miteinander verglichen werden können und
3. weil die Beteiligung an diesen Vergleichsanalysenserien besonders gut war, wodurch der Vergleich der Methoden auf gesicherter Basis angestellt werden kann.

Abbildung 10 zeigt die Ergebnisse, die ausgehend von den Werten für die Maceralgruppenanalyse und der Reflexionsmessung an der Koks kohle Fritz des Ruhrgebietes in 22 verschiedenen Laboratorien ermittelt wurden. Aufgeführt ist der ASTM-stability-index, die Micum-Festigkeit, M_{40} und der japanische Drum-index DI_{15}^{30} . Die Ergebnisse veranschaulichen, daß die berechneten Werte für M_{40} sehr gut mit der direkt bestimmten Micum-Festigkeit übereinstimmen, trotz der verhältnismäßig großen Schwankungen in der Maceralgruppenanalyse ($\pm 2 - 3 \%$). Der Streubereich für die berechneten Werte des ASTM-stability und des Drum-index ist ebenfalls klein. Dies zeigt, daß der Einfluß des Inkohlungsgrades auf die Koksfestigkeit weit größer ist als der der Maceralgruppen und der Minerale. Diese Feststellung wird noch dadurch gestützt, daß die Größe ΔG_{RM} in den Formeln von Mackowsky/Simonis sehr klein ist, da sie den G_{RM} -Wert in der Regel erst in der 3. Dezimale beeinflusst.

Zu ziemlich ähnlichen Ergebnissen führten die im Rahmen der 7. Untersuchungsreihe durchgeführten Berechnungen der Koksfestigkeit für ein polnische Koks kohle. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse zeigt die Abbildung 11. Angegeben sind die direkt aus der Maceralgruppen- und Kohlenartenanalyse berechneten ASTM-stability-Werte, der Drum-Index DI_{15}^{30} und der ISO-Wert für M_{40} . Die Micum-Festigkeit - berechnet nach der Methode Mackowsky/Simonis - ist der einzige Wert für dessen Ermittlung neben den Ergebnissen der mikroskopischen Analysen auch noch der Körnungsaufbau und die Verkokungsbedingungen berücksichtigt werden. Dies gilt als ein besonderer Vorteil dieser Methode.

Nach Angaben von Professor Zielinski wurde die polnische Kokskohle im Stampfbetrieb bei einer Schüttdichte von $0,82 \text{ t/m}^3$, naß verkocht. Die Berechnung der Koksfestigkeit ISO M_{40ST} führt nach Falk zu einem Wert von $70,5 \pm 2,5$, bestimmt wurde M_{40ST} zu $73,8$, liegt also im Rahmen der Fehlergrenze nahezu richtig. Wird bei sonst gleichen Verkokungsbedingungen M_{40} für Schüttribetrieb berechnet, so liegt der ISO-Wert für M_{40Sch} bei 84 ± 1 . Dies zeigt deutlich, welchen großen Einfluß die Verkokungsbedingungen auf die Festigkeitswerte des Kokes haben. Im vorliegenden Fall würde das Abgehen vom Stampfbetrieb zugunsten des Schüttribetriebes bei der langen Garungszeit von 23,5 Stunden zu einer deutlichen Verbesserung von M_{40} führen. Bei gleichbleibenden Werten für M_{40} könnte die Garungszeit um etwa 3 - 4 Stunden verkürzt werden. Dabei darf jedoch nicht vergessen werden, daß beim Übergang von Stampfbetrieb zu Schüttribetrieb im allgemeinen M_{10} stark ansteigt, was unerwünscht ist.

Die Richtigkeit der beiden anderen Werte - also des ASTM-stability-index und des japanischen Drum-index - konnte nicht kontrolliert werden, da keine experimentellen Prüfwerte vorliegen. Die Streuung um den errechneten Mittelwert ist klein, was wiederum beweist, daß die Abweichungen in der Maceralgruppenanalyse, die bei dieser Untersuchungsserie zum Teil größer waren als bei der Untersuchung der Kokskohle Fritz, nicht so stark ins Gewicht fallen. Das bedeutet auch, daß die Frage, ob es richtig oder falsch ist 1/3 des Semi-fusinites den reaktives zuzurechnen oder nicht nur untergeordnete Bedeutung hat. Das gleichescheint auch für Anteil und Größe des Inertinites zuzutreffen, doch liegen hierüber noch keine abschließenden Untersuchungsbefunde vor. Bei Kohlen mit Inertinit-Gehalten von $> 40 \%$ hat es den Anschein, als ob die Verwachsungsverhältnisse des Inertinites berücksichtigt werden müßten, da die in einer Kokskohle in Originalkörnung vorliegenden isolierten Inertite sich sehr wahrscheinlich anders verhalten als mit Vitritit verwachsener Inertinit.

Ergänzend zu dieser Feststellung soll daran erinnert werden, daß das optimale Verhältnis von reaktives zu inertes sowohl von Amossov und Eremin als auch von Shapiro, Gray und Eusner durch Zumischen von reinem Inertit ermittelt wurde und nicht durch Verwendung von Kohlen mit unterschiedlichem Inertinit-Gehalt.

Faßt man das Ergebnis der beiden Versuchsreihen zusammen, so könnten die Ergebnisse der Untersuchung der Kokskohle aus dem Ruhrgebiet zu der Annahme verleiten, daß das Einbeziehen variabler Verkokungsbedingungen in die Formel zur Berechnung der Koksfestigkeit nicht so wichtig ist, als daß es den Mehraufwand an Arbeit lohnen würde. Die Ergebnisse bei der Untersuchung der polnischen Kokskohle beweisen jedoch das Gegenteil, da sich die für Schüttbetrieb aufgestellten Formeln nicht auf Stampfbetrieb anwenden lassen. Die von Simonis und Falk durchgeführten Korrelationsrechnungen berücksichtigen daher für die Berechnung der Koksfestigkeit im Stampfbetrieb nicht nur die Unterschiede in der Zusammensetzung der Kohlen nach Kohlenarten und Maceralgruppen, sondern genau wie bei der Berechnung von M_{40Sch} die unterschiedliche Schüttdichte, Garungszeit, Körnungsaufbau usw. Aus diesen Gründen ist auch nicht anzunehmen, daß ausgehend vom ASTM-stability-index Umrechnungsformeln für Stampfbetrieb entwickelt werden können, es sei denn, daß auch für Stampfbetrieb Standardverkokungsbedingungen vorausgesetzt werden, was den Anwendungsbereich der Formeln auf Vergleichsrechnungen beschränken würde, betrieblich jedoch nur dann brauchbar ist, wenn alle Kokereien die gleichen Verkokungsbedingungen haben, was in der Regel nicht der Fall ist.

Ein weiterer Vorteil der Methode Simonis und Mackowsky scheint darin zu liegen, daß da, wo das Dilatometer zur Bestimmung von G nach Beck, Gnuschke und Simonis wegen der kleinen Korngröße von $< 0,2$ mm versagt, wie z.B. bei sehr inertinitreichen Kohlen oder wie es scheint auch bei binären Mischungen aus hoch- und geringinkohlten Kohlen mit ausgeprägter Mischungslücke, die Berechnung des Koksbildungsvermögens aufbauend auf der Reflexionsmessung an Vitriten und den Ergebnissen der Maceralgruppenanalyse zu einem G_{RM} -Wert führt, der unter Einbeziehung der Verkokungsbedingungen trotz des Versagens des Dilatometers zu richtigen Werten von M_{40} und M_{10} führt. Diese Berechnung stützt sich zur Zeit nur auf wenige Ergebnisse, so daß wir dankbar wären, wenn uns möglichst viel Zahlenmaterial zur Verfügung gestellt werden könnte, mit dessen Hilfe nicht nur die Probe aufs Exempel gemacht werden könnte, sondern auch ausreichend Material zur Verfügung stände, um auf statistisch gesicherter Basis den Anwendungsbereich der Formeln so zu erweitern, daß keinerlei Einschränkungen mehr erforderlich sind.

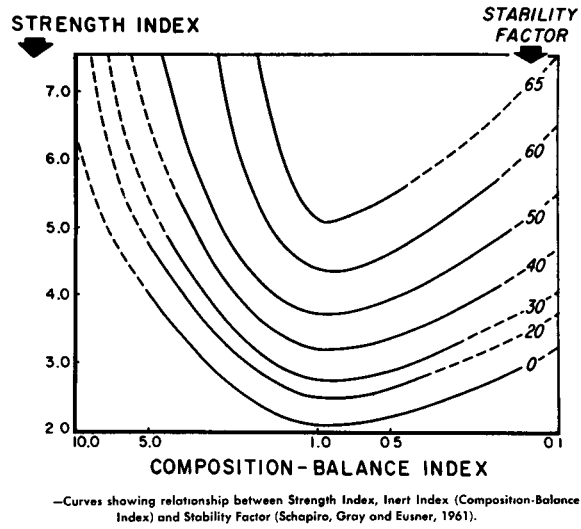
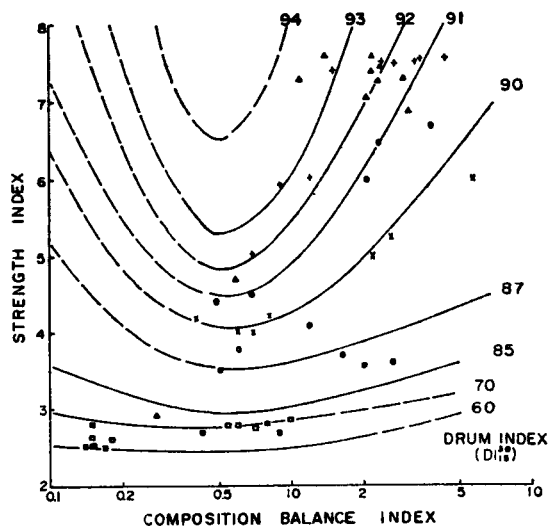


Abbildung 1



Relation among Composition Balance Index
Strength Index and determined iso DI_{15}^{10}
lines

Abbildung 2

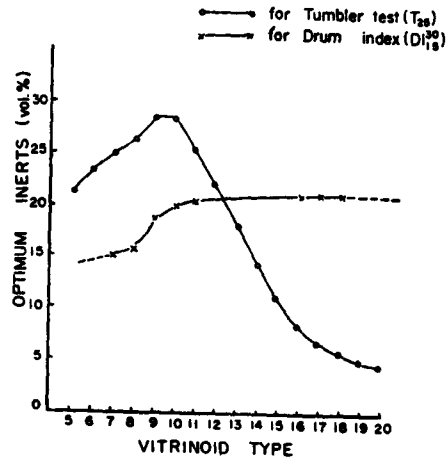
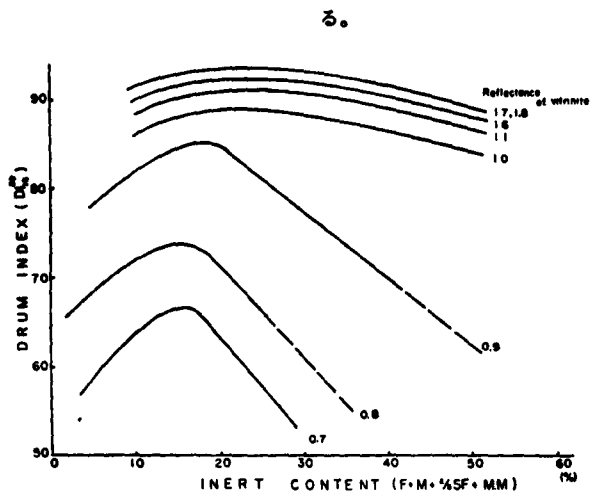


Chart of the amount of optimum inerts for each vitrinoid type

Abbildung 3



Relationship between petrographic composition and DI_{15}^{20}

Abbildung 4

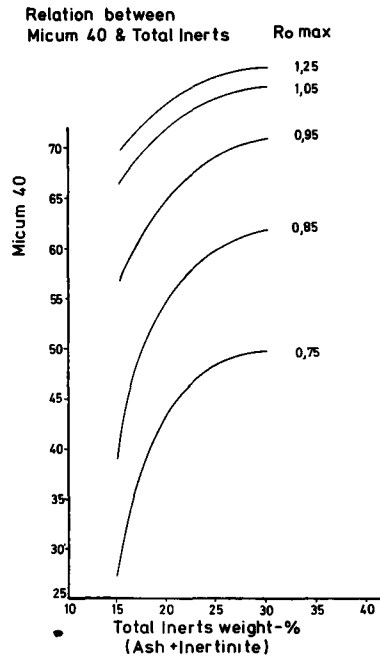


Abbildung 5

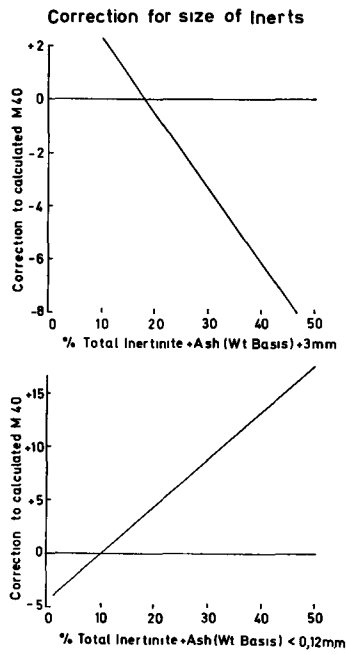


Abbildung 6

Changes in Micum Indices with addition of coal of Ro classes 14-16 to base coal of Ro class 9

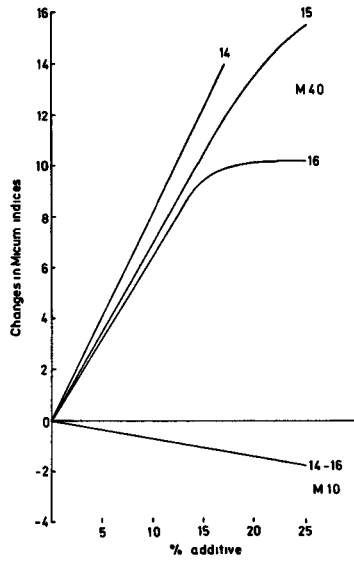


Abbildung 7

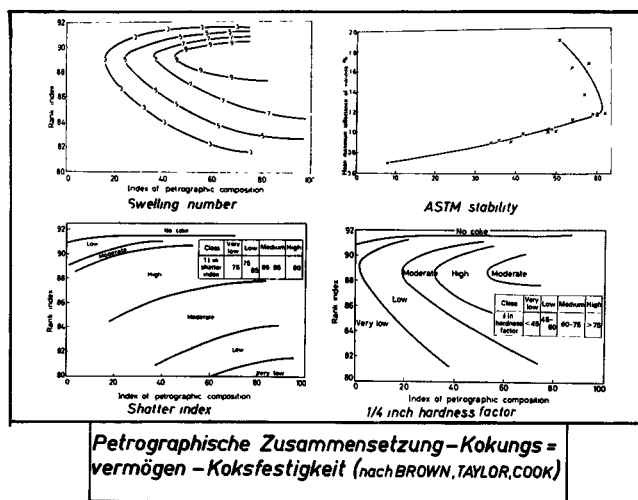


Abbildung 8

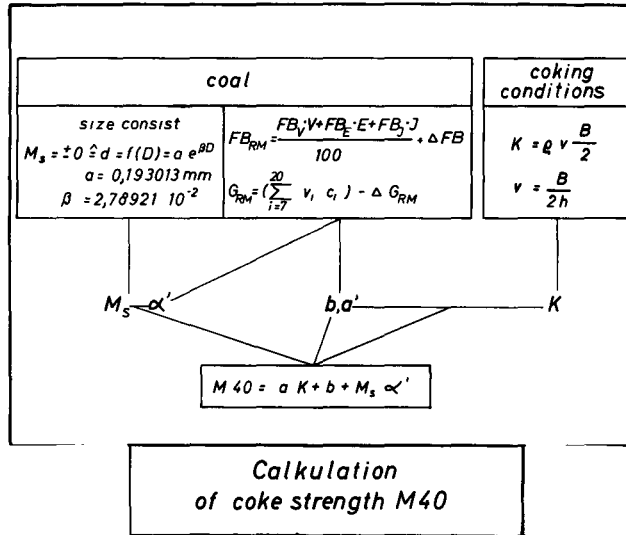


Abbildung 9

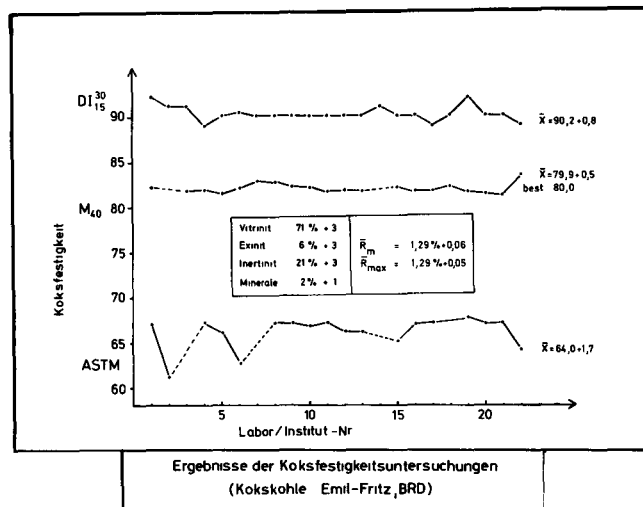


Abbildung 10

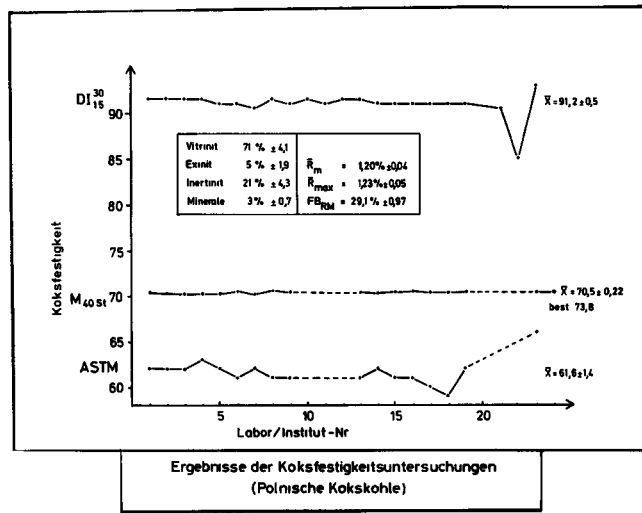


Abbildung 11

SALES OFFICES

BELGIQUE—BELGIË

Moniteur belge—Belgisch Staatsblad

Rue de Louvain 40-42 — Leuvenseweg 40-42
1000 Bruxelles — 1000 Brussel — Tél. 512 00 26
CCP 000-2005502-27 — Postrekening 000-2005502-27

Sous-dépôt — Agentschap

Librairie européenne — Europese Boekhandel
Rue de la Loi 244 — Wetstraat 244
1040 Bruxelles — 1040 Brussel

DANMARK

J.H. Schultz — Boghandel

Møntergade 19
1116 København K — Tel. 14 11 95
Girokonto 1195

BR DEUTSCHLAND

Verlag Bundesanzeiger

Breite Straße
Postfach 108 006
5000 Köln 1 — Tel. (0221) 21 03 48
(Fernschreiber: Anzeiger Bonn 08 882 595)
Postscheckkonto 834 00 Köln

FRANCE

*Service de vente en France des publications
des Communautés européennes — Journal officiel*

26, rue Desaix — 75 732 Paris Cedex 15
Tél. (1) 578 61 39 — CCP Paris 23-96

IRELAND

Stationery Office

Beggar's Bush — Dublin 4
Tel. 68 84 33

ITALIA

Libreria dello Stato

Piazza G. Verdi 10
00198 Roma — Tel. (6) 85 08
Teléx 62008
CCP 1/2640
Agenzia di Roma
00187 Roma — Via XX Settembre
(Palazzo Ministero del tesoro)

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

*Office des publications officielles
des Communautés européennes*

5, rue du Commerce
Boîte postale 1003 — Luxembourg
Tél. 49 00 81 — CCP 191-90
Compte courant bancaire: BIL 8-109/6003/300

NEDERLAND

Staatsdrukkerij- en uitgeverijbedrijf

Christoffel Plantijnstraat, 's-Gravenhage
Tel. (070) 81 45 11 — Postgiro 42 53 00

UNITED KINGDOM

H.M. Stationery Office

P.O. Box 569
London SE1 9NH — Tel. 01-928 6977, ext. 365
National Giro Account 582-1002

UNITED STATES OF AMERICA

European Community Information Service

2100 M Street, NW — Suite 707
Washington, D.C. 20 037 — Tel. (202) 872 8350

SCHWEIZ—SUISSE—SVIZZERA

Librairie Payot

6, rue Grenus — 1211 Genève
CCP 12-236 Genève — Tel. 31.89.50

SVERIGE

Librairie C.E. Fritze

2, Fredsgatan — Stockholm 16
Postgiro 193 — Bankgiro 73/4015

ESPAÑA

Librería Mundi-Prensa

Castelló 37 — Madrid 1
Tel. 275 46 55

OTHER COUNTRIES

*Office for Official publications
of the European Communities*

5, rue du Commerce
Boîte postale 1003 — Luxembourg
Tél. 49 00 81 — CCP 191-90
Compte courant bancaire: BIL 8-109/6003/300

NOTICE TO THE READER

All scientific and technical reports published by the Commission of the European Communities are announced in the monthly periodical '**euro-abstracts**'. For subscription (1 year: FB 1 200) please write to the address below.

FB 885 DKr 138,50 DM 56,75 FF 118 Lit 20 600 Fl 59,50 £ 13.60 US\$ 23.50