

Versuchsreihe II.  
benzoldampfhaltigen Gasgemischen.  
temperatur).

Rohr	Zusammensetzung des adsorbierten Gases							Unterer Heizwert Cal/cbm	Prozent Äthylen im adsorbiert. Gase	Gesamtvolume d. adsorb. Gase ccm	Äthylenausbeute	Zusammensetzung der Gasproben während der konstanten Ablesung				Unterer Heizwert Cal/cbm	
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>					C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>		
I 10 g Kohle	58,20	86,07	3,54	0,59	0,85	1,25	—	11 285	58,04 %	220	91,5 %	I	0,70	2,80	96,50	2500	
II 9 g Kohle	57,87	84,83	3,46	—	0,60	2,84	0,90	11 150		205		II	87,94	0,70	8,12	6,24	7860
I 10 g Kohle	*66,72	25,40	2,06	—	1,20	4,09	0,58	11 560		180		I					
II 10 g Kohle	**93,25	3,75	2,53	—	0,11	0,36	—	13 445	76,75 %	125	92,0 %	II	85,87	1,25	5,24	7,64	7545
II 9 g Kohle	**65,15	25,93	1,39	—	1,20	3,71	2,62	11 435		165			86,98	0,85	4,88	7,29	7635
I 9 g Kohle	**93,30	8,08	3,26	—	0,10	0,31	—	11 680		115							
I 10 g Kohle	††90,50	6,18	1,40	—	0,40	1,52	—	13 255		275							
II 10 g Kohle	††95,70	3,20	1,10	—	—	—	—	13 730	92,50 %	154	92,5 %	II	71,77	2,85	17,27	8,11	6355
II 9 g Kohle	††90,50	5,74	1,40	—	0,50	1,86	—	13 215		255							
I 9 g Kohle	†††95,80	3,09	1,11	—	—	—	—	13 750		140							

\* Durch Erhitzen der Kohle auf 120° C ausgetriebenes Gas.

\*\* Durch H<sub>2</sub>O-Dampf weiter ausgetriebenes Gas.

† Durch Erhitzen der Kohle auf 100° C ausgetriebenes Gas.

†† Durch C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Dampf weiter ausgetriebenes Gas.

††† Durch H<sub>2</sub>O-Dampf weiter ausgetriebenes Gas.

### 3.

Rohr	Zusammensetzung des adsorbierten Gases							Unterer Heizwert cal/cbm	Prozent Äthylen im adsorbiert. Gase	Gesamtvolume d. adsorb. Gase ccm	Äthylenausbeute	Zusammensetzung der Gasproben während der konstanten Ablesung				Unterer Heizwert Cal/cbm	
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	O	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>					CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>		
I 10 g Kohle	*66,72	25,40	2,06	—	1,20	4,09	0,53	11 560		180		1)					
II 10 g Kohle	**93,25	3,75	2,53	—	0,11	0,36	—	13 445	76,75 %	125	92,0 %	2)	85,87	1,25	5,24	7,64	7545
II 9 g Kohle	*65,15	25,98	1,39	—	1,20	3,71	2,62	11 435		165			86,98	0,85	4,88	7,29	7635
I 9 g Kohle	**93,30	3,08	3,26	—	0,10	0,31	—	11 680		115							
I 10 g Kohle	*74,80	18,52	2,26	—	1,97	7,45	—	11 680		200							
II 10 g Kohle	**94,15	3,88	1,97	—	—	—	—	18 560	82,20 %	135	93,0 %	II	89,80	10,95	42,48	7,27	3555
II 9 g Kohle	*74,50	14,21	1,16	—	2,07	8,06	—	11 700		180							
I 9 g Kohle	**93,40	4,60	1,20	—	0,20	0,60	—	13 525		115							

\*) Durch Erhitzen der Kohle auf 120° C ausgetriebenes Gas.

\*\*) Durch H<sub>2</sub>O-Dampf weiter ausgetriebenes Gas.

## Zusammensetzung von Hoch- und Tieftemperaturteeren.

### (Zweite Mitteilung.)

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON und Dr. M. PICARD, Lichterfelde.

(Eingeg. 12/4. 1923.)

In der früheren Mitteilung<sup>1)</sup>, soweit sie sich auf Steinkohlenteer bezog, waren besonders die sauren Bestandteile behandelt, in denen charakteristische Carbonsäuren in beträchtlicher Menge aufgefunden wurden. Die Neutralstoffe wurden durch Behandeln mit Fullererde und Benzin in feste Teerharze, die als aromatische Asphaltte gekennzeichnet wurden, und ölige Anteile zerlegt. Letztere waren durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade fast völlig in wasserlösliche Verbindungen überführbar.

Dieser Befund ist sehr auffällig, weil bis dahin meist angenommen wurde, die im Urteer enthaltenen Neutralöle hätten im Gegensatz zu den aromatischen leicht sulfurierbaren Kohlenwasserstoffen des normalen Teers die Beschaffenheit der gegen Schwefelsäure sehr widerstandsfähigen Erdöle.

Die erwähnte Beobachtung bezog sich auf die Neutralstoffe eines Urteers, der von der Bismarckhütte aus oberschlesischer Kohle gewonnen war. Inzwischen ist ein aus westfälischer Kohle stammender, vom Baroper Walzwerk gelieferter Urteer in gleicher Weise untersucht. Auch in diesem Falle waren die neutralen Öle fast völlig sulfuriert, konnten also nicht mit Erdöl auf eine Stufe gestellt werden. Anderseits unterschieden sie sich doch sehr wesentlich von normalen Steinkohlenteerölen, was besonders beim Behandeln mit Dimethylsulfat hervortrat. Schüttelt man normale Steinkohlenteeröle mit dem eineinhalbfachen Raumteil Dimethylsulfat, so tritt völlige Lösung ein, die ölichen Anteile des schlesischen und westfälischen Urteeres ergaben dagegen unlösliche Abscheidungen (41%). Das Unlösliche zeigte grüne Fluoreszenz, zähflüssige Beschaffenheit und überhaupt vollkommen das Aussehen von Mineralmaschinenölen, unterschied sich aber von letzteren durch hohe Jodzahl (47,6 bzw. 43,2) und hohe Brechungsexponenten (1,525 bzw. 1,535), war außerdem an

und für sich, d. h. auch nach Abtrennung der dimethylsulfatlöslichen Stoffe, größtenteils sulfuriert. Die Menge der dimethylsulfatunlöslichen Stoffe dürfte bei verschiedenen Teeren wechselnd und bei gleichem Ausgangsmaterial um so größer sein, je schonender die Gewinnung der Teere erfolgte. Außer dem Verhalten gegen Dimethylsulfat ist für die Neutralöle der Urteere ihre Reaktion mit Formaldehyd und Schwefelsäure charakteristisch. Es entstehen in hoher Ausbeute unlösliche feste Formolite<sup>2)</sup>. Die Menge betrug beim oberschlesischen Teer 96,8%, beim westfälischen 101,2% des Neutralöls. Daraus berechnet sich der Gehalt des Neutralöls an Formolitbildnern durch Multiplikation mit 4/5 zu 77,4 bzw. 81%. Als Formolitbildner kommen in Betracht cyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe und ein Teil der Schwefelverbindungen, soweit diese nämlich cyclische Konstitution haben. Der Gesamtgehalt der ölichen Anteile an Schwefelverbindungen betrug nach der Menge des festgestellten Schwefels (6,3 bzw. 5,4%) etwa 25–30%.

Bemerkenswert ist ferner ein nennenswerter Gehalt der ölichen Neutralstoffe an Körnern mit alkoholischer Hydroxylgruppe. Diese bedingen hohe Acetylzahlen. Ermittelt wurden die Werte 41,9 und 57,2.

Von anderen Sauerstoffverbindungen fanden sich, wenn auch in wesentlich geringerer Menge, Ketone; sie geben sich, nach Grün und Ullrich, durch Bestimmung der Acetylzahl vor und nach dem Hydrieren zu erkennen. Unter dem Einfluß nascierenden Wasserstoffs gehen die Ketone in Alkohole über, infolgedessen werden nach dem Hydrieren höhere Acetylzahlen als vorher erhalten. Die Erhöhung betrug allerdings nur 1,3 bzw. 5,4 Einheiten. Größere Mengen von Ketonen kommen nach R. Weißgerber<sup>3)</sup> in den niedrig siedenden Destillaten des Steinkohlenteers vor.

Außer den genannten Körperflassen enthielten die ölichen Anteile gesättigte Kohlenwasserstoffe (Naphthene, Polynaphthene und Paraffine); sie mußten sich anreichern in den mit Formaldehyd und Schwefelsäure nicht reagierenden, durch Benzin aus dem Reaktionsprodukt ausziehbaren Massen. Diese zeigten durch festes Paraffin bedingte salbenartige Beschaffenheit. Ihre Menge betrug aber nur 22,6 bzw.

<sup>1)</sup> Man verwendet auf 5 g Öl 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 5 ccm Formaldehydlösung, mit Rücksicht auf den hohen Gehalt an Formolitbildnern.

<sup>2)</sup> Brennstoffchemie 4, 51 [1923].

<sup>3)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 34, 201 [1921].

## Eigenschaften der öigen Anteile ans Hoch- und Tieftemperaturteer.

Ihd Nr.	Ölige Neutralstoffe aus	% des Teeres	Licht- bre- chungs- koeffi- zient	Jod- zahl	Schwe- fel- gehalt	Sulfu- rier- barkeit	Dimethylsulfatunlösliche Anteile			Mit Formaldehyd reagierende Anteile		Mit Formaldehyd nicht reagierende Anteile		Acetylzahl				
							%	%	%	Licht- brechungs- koeffizient	Jod- zahl	Sulfu- rier- barkeit	Formolit- zahl %	Formolit- bildner %	%	Licht- brechungs- koeffizient	Jod- zahl	un- mittel- bar
1	Schlesischem Steinkohlen- urteer	65,5	1,558	61,4	6,3	fast völlig sul- furier- bar	41	1,525	47,6	größten- teils sul- furier- bar	96,8	77,4	22,6	1,524	10	41,9	49,2	1,3
2	Westfälischem Steinkohlen- urteer	51,4	1,576	58,2	5,4	dgl.	41	1,535	43,2	dgl.	101,2	81	19	1,524	11	57,2	62,6	5,4
3	Braunkohlen generator- teer*	65,3	—	72	8,8	dgl.**	60	1,512	59,5	dgl.	100	80	20	1,499	23	31	49	18
4	Horizontal- ofenteer (Hochtempe- raturteer)	53,0	—	38	—	völlig sul- furier- bar	0	—	—	—	—	—	2	—	—	12,7	17,6	4,9

\*) Die festen Bestandteile (16 % auf Teer bezogen) waren durch Behandeln mit Aceton bei tiefer Temperatur abgetrennt.

\*\*) Die Sulfurierbarkeit der öigen Anteile des Braunkohlenteers steht im Gegensatz zum Verhalten der destillierten Braunkohlenteeröle, welche beträchtliche Mengen gegen Schwefelsäure beständige Anteile enthalten. Offenbar finden beim Destillieren Zersetzung z. B. von Ketonen statt.

19 % der öigen Neutralstoffe, entsprechend 15 oder 10 % der ursprünglichen Teere. Zudem ergab sich, daß selbst diese 10–15 % nicht ausschließlich gesättigte Körper waren, sondern nach Jodzahl (10) und Brechungsexponent (1,524) noch nennenswerte Mengen von Olefinen enthielten. Man muß sich offenbar, wie auch schon Weißgerber und Moehrle betont haben<sup>4)</sup>, freimachen von der weit verbreiteten Ansicht, der Steinkohlenurteer böte unmittelbar eine reiche Fundgrube für die Gewinnung von Erdölkohlenwasserstoffen. Solche finden sich allenfalls in beträchtlicher Menge in den niedrigsiedenden benzinnartigen Anteilen, neben Ketonen, Benzolkohlenwasserstoffen und Olefinen. Die Hauptmenge der Neutralöle ähnelt dagegen nach unseren Untersuchungen mehr dem entsprechenden Anteil des Braunkohlenteers, wenn auch der Paraffingehalt wesentlich geringer ist. Unter Nummer 3 sind in der Tabelle die Eigenschaften der von Paraffin mittels Aceton befreiten Neutralstoffe eines Braunkohlengeneratoreers aufgeführt. Man ersieht, daß zwischen ihnen und den Neutralstoffen der beiden Steinkohlenurteere weitgehende Übereinstimmung herrscht, sowohl im Verhalten gegen Dimethylsulfat (Eigenschaften des Unlöslichen) wie auch gegen Formaldehyd und Schwefelsäure. Nur die Ausbeute an dimethylsulfatunlöslichen Bestandteilen war im Falle des Braunkohlenteers etwas größer, ebenso der Gehalt an Ketonen.

Ein ganz anderes Bild als beim Vergleich der Urteere mit Braunkohlenteer ergibt sich, wenn man als Vergleichsobjekt normalen Hochtemperaturteer (Steinkohlenurteer aus Horizontalretorten) heranzieht. In diesem Falle sind die Neutralstoffe, wie aus Nr. 4 der Tabelle hervorgeht, in Dimethylsulfat vollkommen löslich und reagieren nahezu restlos mit Formaldehyd und Schwefelsäure, sind also praktisch frei von gesättigten Kohlenwasserstoffen. Der Gehalt an Körpern mit alkoholischen Hydroxylgruppen ist geringer als beim Urteer.

Mit Vorstehendem soll keineswegs das Vertrauen auf die Verwendbarkeit des Steinkohlenurteers untergraben, es soll vielmehr die für die Technik notwendige Klarheit darüber geschaffen werden, was aus diesem Teer herauszuholen ist. Wenn die in beträchtlicher Menge vorliegenden dimethylsulfatunlöslichen Anteile, durch welche sich der Urteer typisch vom Hochtemperaturteer unterscheidet, auch in ihren Eigenschaften, insbesondere zufolge ihres ungesättigten Charakters, vom Erdöl abweichen, so lassen sie sich doch durch Kondensationsreaktionen, Wasserstoffanlagerung usw. dem Erdöl ähnlicher gestalten.

Hier bietet sich daher für die Technik noch ein weites Feld.  
[A. 80.]

## Zu der Aufarbeitung des Braunkohlen- Generatorteeres.

Von EUGEN SCHNELL, Hamburg.

(Eingeg. 18./3. 1923.)

Trotz des eigenen Hinweises auf die Möglichkeit, dem Vorwurf nicht entgehen zu können, Bekanntes neu entdeckt zu haben, ist die oben angegebene Arbeit von Fritz Frank<sup>1)</sup> schon durch ihre Fassung

geeignet, den Eindruck zu erwecken, als ob die Destillation des Braunkohlen-Generatorteeres noch in den Kinderschuhen steckte und erst einer Förderung durch die Arbeiten des obengenannten Institutes bedürfe. Da aber die rationelle Großverarbeitung des Teeres, soweit man bei einer Destillation überhaupt von rationell sprechen darf, längst mit vollem Erfolg zur Tatsache geworden ist, so möchte ich in meiner Eigenschaft als Destillateur zu den Darlegungen kurz Stellung nehmen.

Die Qualitätsbeurteilung eines Teeres, insbesondere hinsichtlich mechanischer Verunreinigungen und wegen seines Wassergehaltes hängt in erster Linie von dem Generatorsystem und dem zur Vergasung gehangenden Material ab. Weil aber zahllose Generatorkonstruktionen vorhanden sind und durch die seit Kriegsausbruch bestehenden Kohlenschwierigkeiten viele Generatorenbesitzer sich auf alle möglichen und unmöglichen Brennstoffe einstellen mußten, lassen sich Wertbestimmungen schlechterdings nicht verallgemeinern.

Ich will nur einen der untersuchten Teere herausgreifen, und zwar den Teer III aus der Anlage Schott & Gen., Jena. Diesen Teer habe ich im großen schon in beträchtlichen Mengen verarbeitet und er zählt für mich, wie überhaupt für jeden Braunkohlen-Generatorenteer-Kenner, zu den einwandfreisten Handelsteeren, die im ganzen Reiche erzeugt und der Verarbeitung zugeführt werden. Ein Vergleich mit der Masse der Generatorere ist überhaupt nicht zu ziehen. Nach meinen Aufzeichnungen war der Wassergehalt dieses Teeres nie höher als 4 %, während mechanische Verunreinigungen nur in Spuren nachzuweisen waren. Nimmt man dagegen einen Durchschnittsteer, wozu ich auf Grund von Hunderten von Analysen 75 % aller in Deutschland produzierter Generatorere rechne, so kommen ganz andere Resultate heraus.

Nicht jeder Generatorbesitzer hat gute Kühlanklagen; Reinigerglocken oder Zentrifugalreiniger oder Desintegratorwäscher fehlen häufig günstig; auch kommt es einer Reihe von Gaserzeugern weniger auf guten Teer, als auf ein gutes Gas an, wenngleich, besonders seit der enormen Kohlenteuerung, jetzt der und jener doch an bessere Teergewinnung denkt, dem früher daran nichts lag.

Für die mechanischen Verunreinigungen ist hauptsächlich die Aschenaustragung, Niedrighaltung des Dampfgemisches, Schüttöhöhe des zu vergasenden Materials, gleichmäßiger Winddruck ausschlaggebend. Solche Details erfährt aber der Teerverarbeiter höchst selten, ebenso wenig wie er die Art des Generatorsystems kennt und mit Sicherheit weiß, daß sein Lieferant dauernd den gleichen Brennstoff zu vergasen in der Lage ist. Ich habe es in letzter Zeit häufig genug erfahren, daß man in den Generatoren Rohkohle, Briketts, Steinkohle, ja selbst Holz durcheinander zur Vergasung brachte, so daß man bei Lieferungen ein und desselben Erzeugers jedesmal auf andere Resultate stößt.

Bei Generatoren mit geteilter Gasführung genügt beispielsweise eine zu starke Aufschüttung des zu vergasenden Gutes, um die mechanischen Verunreinigungen ganz bedenklich zu erhöhen. Solche Verunreinigungen sind aber ohne große Schwierigkeiten niederzuschlagen. Das Arbeiten mit Filtern, welcher Bauart sie auch sein mögen, ist bei Durchschnittsteeren, die wegen ihrer Verharzung einen hohen Tropfpunkt haben, gänzlich aussichtslos. Die angegebenen Versuche sind aber mit Teeren gemacht, die ich schlechterdings nicht als Durchschnittsteere zu bezeichnen vermag, worauf ich hiermit hinweisen möchte.

<sup>4)</sup> Eben daselbst 4, 81 [1923].

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 36, 141 [1923].