

Einwirkung von Phosphorsäure auf Kolo- phonium, Holzteer und auf einige Vertreter der wichtigsten Körperklassen.

Von MEILACH MELAMID und EMIL ROSENTHAL.

Ausgeführt im Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung
an der Technischen Hochschule, Charlottenburg.

(Eingeg. am 9. 5. 1923)

Ausgangspunkt der im folgenden mitgeteilten Versuche war die von einem von uns vor einiger Zeit gemachte Beobachtung¹⁾, daß die Teere, insbesondere die bei der trockenen Destillation des Holzes entstandenen, wirtschaftlich weit vorteilhafter ausgenützt werden können, wenn sie der Einwirkung der Phosphorsäure unterworfen werden. Behufs Aufklärung der sich hierbei abspielenden Vorgänge wurde der Einfluß der Mineralsäure auf eine Reihe typischer Vertreter der Körperklassen untersucht, deren Anwesenheit in den Teeren zu erwarten war.

A. Wirkung der Phosphorsäure auf reine Verbindungen.

1. Alkohole.

Bei den Alkoholen wurde von einer experimentellen Untersuchung abgesehen, da bei diesen, vor allem bei den höhermolekularen, die doch fast ausschließlich in Frage kommen, die Reaktionsweise bekannt war. Sie spalten bei der Behandlung mit Phosphorsäure Wasser ab unter Bildung der zugehörigen Olefine²⁾ oder ihrer Isomeren und Polymeren. Da sich bei den höheren Temperaturen (250—320°), die für die Destillation von Teeren in Frage kommen, zum Teil schon Metaphosphorsäure gebildet hat, so vollzieht sich diese Reaktion noch leichter.

2. Organische Säuren.

Hier liegen die Verhältnisse nicht mehr so einfach. Einzelne Säuren neigen schon beim bloßen Erhitzen zur Abspaltung von Kohlendioxyd unter Bildung des um ein Kohlenstoffatom ärmeren Kohlenwasserstoffes, andere spalten Kohlenoxyd ab und gehen in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohole über. Daß unter dem Einfluß von Schwefelsäure diese Tendenz der Säuren katalytisch beschleunigt wird, ist durch die ausgedehnten Arbeiten Bistrzyckis³⁾ bekannt. Dieser Chemiker zeigte, daß nahezu alle Säuren beim Behandeln mit Schwefelsäure zur Kohlendioxyd- oder Kohlenmonoxydabspaltung neigen, die einen leichter, d.h. schon bei niedrigen Temperaturen und bei Anwendung der verdünnten Mineralsäure, andere erst beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure. Man wäre geneigt, das Ergebnis der Wirkung der Schwefelsäure dem der Phosphorsäure gleichzusetzen, darf aber nicht übersehen, daß die Schwefelsäure viel reaktionsfähiger ist als die Phosphorsäure. Sie neigt erstens zu Substitutions- und Anlagerungsreaktionen, die bei der Phosphorsäure nicht angetroffen werden, sie läßt sich ferner weit leichter verestern und wirkt schließlich stark oxydierend unter Bildung von schwefeliger Säure. Es spielt also neben dem rein katalytischen Moment eine Reihe von anderen Erscheinungen eine Rolle, die in Betracht gezogen werden müssen. Diese Begleitreaktionen werden auch von Bistrzycki erwähnt, er glaubt aber, daß sie — er spricht in erster Linie von der oxydativen Wirkung — erst nach dem rein katalytischen Säureabbau zur Geltung kommen. Wenn also die Phosphorsäure Resultate zeitigt, die sich nicht immer mit den von Bistrzycki gefundenen decken, so ist dies darauf zurückzuführen, daß die Phosphorsäure nicht zu Nebenreaktionen neigt, anderseits auch auf die stärkere katalytische Wirkung der Schwefelsäure. Wie Bistrzycki dargetan hat, wird der durch Schwefelsäure bewirkte Abbau beeinflußt durch den chemischen Charakter der organischen Säuren. Der leichter oder schwächer sich vollziehende Zerfall ist einmal davon abhängig, ob sie primärer, sekundärer oder tertiärer Natur sind, zweitens, ob die Carboxylgruppe aromatischen, hydrocyclischen oder aliphatischen Gruppen benachbart ist. Bei Anwendung von Phosphorsäure anstatt Schwefelsäure ergab sich folgendes:

a) Aromatische Säuren.

Versuche, die Benzoesäure mit Phosphorsäure abzubauen, sind schon älteren Datums⁴⁾, es ist ebenso wenig wie mit Schwefelsäure⁵⁾ möglich, bei dieser stabilen Verbindung die Carboxylgruppe abzuspalten.

¹⁾ M. Melamid, D.R.P. 367 013, 264 811.

²⁾ Newth, C. 1901, II, 177.

³⁾ B. 34, 3073; B. 36, 3558; B. 38, 839; B. 39, 51; B. 40, 4374; I, 1665; B. 43, 2503, 2883.

⁴⁾ Vanegel, B. 13, 355.

⁵⁾ I. c.

Die primären, sekundären, wie auch die tertiären fettaromatischen Säuren (Phenyl-, Diphenyl- und Triphenylessigsäure) ergeben selbst bei mehrständigem Erhitzen bis zu den Siedepunkten der betreffenden Säuren keinerlei Kohlendioxyd oder Kohlenmonoxyd-Abspaltung. Im Gegensatz zu diesem Befund ist das Verhalten dieser Säuren gegen Schwefelsäure. Den Versuchen Bistrzyckis zufolge werden bei dieser Behandlung mit Phenylessigsäure⁶⁾ 14% Kohlenoxyd, mit Diphenylessigsäure⁷⁾ etwa 60% Kohlenoxyd erhalten, während die Triphenylessigsäure⁸⁾ unter Kohlenoxydabspaltung quantitativ in Triphenylcarbinol übergeführt wird.

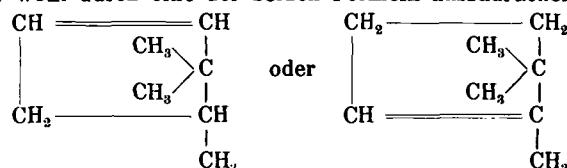
b) Säuren mit aliphatischen Nachbargruppen.

Das Verhalten dieser Säuren ist mit Ausnahme der primären wesentlich verschieden von dem der fettaromatischen. So spaltet Palmitinsäure, analog den Versuchen Bistrzyckis mit Schwefelsäure, beim Erhitzen mit Phosphorsäure weder Kohlenmonoxyd noch Kohlendioxyd ab.

Dagegen geben die Diäthyl- und die Trimethylessigsäure ziemlich leicht Gas ab, das neben geringen Kohlendioxydmengen aus Kohlenmonoxyd und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestand. Bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen handelt es sich zweifellos um β-Amylen oder Isobutylene, die ihres niedrigen Siedepunktes wegen als Gase auftreten. Daß diese Olefine nicht in der berechneten Menge erhalten wurden, hängt wohl damit zusammen, daß sie sich zum Teil im Entstehungsmomente polymerisierten. Diesen Säuren gegenüber ist daher das Verhalten der Phosphorsäure demjenigen der Schwefelsäure im wesentlichen gleich.

c) Säuren mit hydrocyclischen Nachbargruppen.

Zur Untersuchung dieser Säuren wurde die Camphersäure gewählt, die auch Bistrzycki bei seinen Studien benutzt hat. Sie spaltet in glatter Reaktion nahezu quantitativ Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd in fast völlig gleichen Mengen ab, und zwar ändert sich dieses Verhältnis von Kohlendioxyd zu Kohlenmonoxyd im Verlaufe der Reaktion nicht, sondern bleibt, wie Probenahmen zeigten, von Anfang bis zu Ende konstant. Dieses Verhalten führt zu der Annahme, daß hierbei die eine Carboxylgruppe durch Kohlendioxyd-, die andere durch Kohlenmonoxydabspaltung eliminiert wird. Das Öl, das hierbei gewonnen wurde, destillierte bei 12 mm Druck zwischen 50° und 70°. Den analytischen Ergebnissen gemäß stimmt es mit einem der erwarteten einfach-ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} überein, dessen Struktur wohl durch eine der beiden Formeln auszudrücken ist.



Bistrzycki fand bei Anwendung von Schwefelsäure quantitative Abspaltung von ausschließlich Kohlenmonoxyd unter Bildung von Sulfocamphylsäure.

Weiterhin wurde im Zusammenhang mit Versuchen, die mit Kolophonium angestellt wurden, der Einfluß der Phosphorsäure auf Abietinsäure verfolgt. Über die Konstitution dieser Säure herrscht noch Unklarheit. Sicher ist nur, daß es sich um eine hydroaromatische tertiäre Säure handelt. Bei der Destillation über Phosphorsäure ergab dieselbe etwa 65% eines, der Elementaranalyse gemäß, fast vollkommen sauerstofffreien Destillates und etwa 10% Rückstand; 68% der nach der Berechnung möglichen Kohlendioxydmengen wurden als $CO_2 + CO$ bestimmt. Daß diese Umwandlung der Abietinsäure in Kohlenwasserstoffe nicht etwa nur eine Folge der Erhitzung war, konnte durch einen analogen Versuch gezeigt werden, bei dem ohne Phosphorsäure gearbeitet wurde und unter sonst gleichen Bedingungen nur 4% Öl neben einem festen Rückstand erhalten wurde. Weiterhin ergab auch die Elementaranalyse der bei der Phosphorsäurebehandlung entstandenen Öle Werte, die sich mit denen der erwarteten Kohlenwasserstoffe decken. Daraus folgt, daß die hydrocyclischen Carbonsäuren, die wohl die Hauptmenge der in den Teeren vorhandenen Säuren ausmachen (abgesehen von der Essigsäure im Holzteer), durch die Destillation über Phosphorsäure in Kohlenwasserstoffe überführt werden.

3. Phenole.

Daß die einfachen Phenole mit Phosphorsäure nicht reagieren würden, war zu erwarten. Diese Annahme wurde durch Versuch

⁶⁾ I. c.

⁷⁾ I. c.

⁸⁾ I. c.

bestätigt. Auffallend war es jedoch, daß die Dioxyphenole, wie Resorcin und Brenzocatechin, unter Verkohlung und Kohlenmonoxyd- und Kohlendioxydabspaltung schon bei Temperaturen in der Nähe der Siedepunkte vollkommen zerstört wurden. Da derartige Körper in den Teeren stets vorhanden sind, und durch ihre leichte Oxydierbarkeit unerwünschte Dunkelfärbungen verursachen, so ist ihre Be seitigung auf diese Weise sehr erwünscht.

In gleicher Weise werden durch einmalige Destillation roher Phenole über Phosphorsäure vollkommen farblose Produkte erhalten, was ohne Anwendung der Säure erst nach mehrfachem Rektifizieren, und zwar auch dann nicht vollständig gelingt.

4. Kohlenwasserstoffe.

Es ist selbstverständlich, daß die Paraffin- und Benzolkohlen wasserstoffe durch Destillation über Phosphorsäure nicht verändert werden. Der Versuch mit Anthracen bestätigt dies auch. Dagegen wäre es naheliegend, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluß von heißer Phosphorsäure sich polymerisieren würden. Für den Versuch wurde deshalb ein Körper gewählt, der in dieser Beziehung besonders empfindlich ist, das Inden. Um so mehr mußte es überraschen, daß dies trotz seines hohen Siedepunktes (180°) nahezu quantitativ von der Phosphorsäure unverändert abdestilliert werden konnte.

B. Wirkung der Phosphorsäure auf Körpermischungen.

Überträgt man diese Ergebnisse auf Körpermischungen, wie sie in den Teeren vorliegen, so ergibt sich aus vorstehenden Versuchen, daß Alkohole und Säuren, soweit letztere nicht primärer, aromatischer oder fettoaromatischer Natur sind, durch Destillation über Phosphorsäure zu Kohlenwasserstoffen abgebaut werden, Phenole und Kohlenwasserstoffe nicht angegriffen, die mehrwertigen Phenole jedoch zerstört werden.

Daß eine Veränderung der Körpermischungen in diesem Sinne technisch große Vorteile mit sich bringt, ist offensichtlich, abgesehen von dem geringeren Verbrauch an Alkali bei der Alkaliwäsche, der durch die Entfernung der meisten Säuren und der mehrwertigen Phenole bedingt ist, wird durch die Überführung der Säuren in Kohlenwasserstoffe bei sährereichen Teeren, wie sie in den Holzteeren vorliegen, die Ausbeute wesentlich erhöht. Diese Erwägungen haben sich bestätigt.

1. Kolophonium.

Es handelt sich hier um ein Körpermischung, dessen Hauptbestandteil Säuren, die Abietinsäure, ist. Infolgedessen stehen die gefundenen Resultate vollkommen im Einklang mit den oben bereits bei der Abietinsäure geschilderten. Die Ausbeute an Öl betrug nach zweimaliger Rektifikation 68,5%; 66% der möglichen Menge Kohlendioxyd (berechnet auf Abietinsäure) wurde als $\text{CO} + \text{CO}_2$ nachgewiesen; der Rückstand betrug 10%. Alle diese Werte stimmen fast völlig mit den bei der Abietinsäure gefundenen überein. Auch die Destillate weichen der Elementaranalyse nach nur unwesentlich von den analogen Produkten der Abietinsäure ab. Weiterhin ergab eine Molekulargewichtsbestimmung dieser Öle eine durchschnittliche Größe, die im Rahmen der erwarteten Kohlenwasserstoffe liegt.

Die Wirkung der Phosphorsäure ist also hier ganz ausgeprägt eine Umbildung der vorhandenen Säuren und Alkohole in Kohlenwasserstoffe. Da die Abbauprodukte einen wesentlich niedrigeren Siedepunkt haben als die Ausgangsstoffe, vermögen sie leichter überzudestillieren und erhöhen so die Ausbeute an Destillat.

2. Holzteer.

Sehr klar tritt diese Wirkungsweise auch bei einer Versuchsreihe in Erscheinung, die mit einem Holzteer angestellt wurde. Der gleiche Teer wurde untersucht, sowohl in seiner ursprünglichen Form, als auch nach der Destillation bei gewöhnlichem Druck, als dann im Vakuum und schließlich über Phosphorsäure. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	C	H	O	spez. Gew. 15°	Ölaus- beute in % auf Teer ber.	O_2 -Abspaltung in % auf Teer in Form von CO_2 und $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
Ursprünglicher Teer . .	77,33	9,32	13,35	1,003	—	—
Bei gew. Druck dest. Teer	74,90	9,09	16,01	0,979	17,5	2,2
Im Vakuum dest. Teer .	75,52	8,61	15,87	0,998	27,0	—
Mit H_3PO_4 und Wasser- dampf dest. Teer . . .	84,35	10,51	5,14	0,960	48,5	4,6

Die Konstanten des Destillates über Phosphorsäure unterscheiden sich so ausgeprägt von den übrigen, daß sich eigentlich jeder weitere Zweck erübrig. Besonders auffallend ist das Anwachsen der Ölaus-

beute, das seinen Grund, wie schon beim Kolophonium ausgeführt wurde, darin hat, daß eben die Alkohole und Säuren in niedriger siedende Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden. Es steht somit außer allem Zweifel, daß die Phosphorsäure bei der Destillation einen ganz besonderen günstigen Einfluß sowohl auf die Ausbeute wie auf die Qualität der Destillate ausübt.

Experimenteller Teil.

1. Säuren.

Bei allen folgenden Versuchen wurden die Substanzen in einer tubulierten Quarzretorte im Ölbad mit überschüssiger Phosphorsäure erhitzt. Die Gase wurden durch einen Rückflußküller geleitet und dann über Kochsalzlösung aufgefangen. Auf ihre Zusammensetzung wurden sie mit Hilfe der Gasanalyse nach Bunte untersucht.

a) Aromatische und fettoaromatische Säuren.

Benzoesäure und Phenylessigsäure¹⁰⁾ lieferten auch nach acht stündigem Erhitzen über Phosphorsäure weder Kohlenoxyd noch Kohlendioxyd, die Säuren blieben in ihrer gesamten Menge unverändert.

Ganz ähnlich verhalten sich die Di-¹⁰⁾ und Triphenylessigsäuren¹¹⁾, die nur bei starkem Überhitzen Kohlendioxyd und Kohlenoxyd spalten, jedoch nur in geringen Mengen und ohne irgendwie eindeutige Resultate zu liefern. Es handelt sich hier lediglich um eine durch höhere Temperatur verursachte Zersetzung, während die Mineralsäure keine Rolle spielt.

b) Säuren mit aliphatischen Nachbargruppen.

Die Diäthylessigsäure¹²⁾ ergab beim Erhitzen auf ihren Siedepunkt ein Gas, das nach Abzug der beigemengten Luft folgende Zusammensetzung aufwies:

Kohlendioxyd.	4,2%	Verhältnis CO_2 zu CO
Kohlenmonoxyd.	72,9%	CO_2 5,4%
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe . . .	22,9%	CO 94,6%

Die Kohlendioxydmenge ist demnach verschwindend klein gegenüber dem entwickelten Kohlenmonoxyd. Daß die ungesättigten flüchtigen Kohlenwasserstoffe nicht in der berechneten Menge gewonnen wurden, ist nur durch ihre teilweise Polymerisation zu erklären. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Trimethylessigsäure¹²⁾, die sich wegen ihres niedrigen Siedepunktes für diese Versuche nicht so sehr eignet, jedoch sind die Resultate ziemlich eindeutig. Die Analyse der entstandenen Gase gab nach Abzug der Luft folgende Werte:

Kohlendioxyd	9,8%	Verhältnis CO_2 zu CO
Kohlenmonoxyd	66,7%	K hleaudioxyd 12,8%
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe . . .	23,6%	Kohlenmonoxyd 87,2%

Bezüglich des ungesättigten Kohlenwasserstoffes liegen die Verhältnisse wie bei der Diäthylessigsäure.

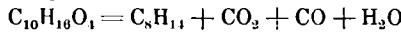
c) Säuren mit hydrocyclischen Nachbargruppen.

Camphersäure¹³⁾.

Diese ergab beim Erhitzen mit Phosphorsäure zu vollständig gleichen Teilen Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd. Daß sich die Abspaltung von Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd am Anfang der Erhitzung wie am Ende in ihren Mengenverhältnissen nur ganz unwesentlich verschiebt, erhellt ein Ve such, bei dem die Gase in zwei Teilen aufgefangen und analysiert wurden. Die erste, größere Hälfte des abgespaltenen Gases erhielt 50,4% Kohlendioxyd und 49,6% Kohlenmonoxyd, die zweite, kleinere 45,8% Kohlenoxyd und 54,2% Kohlenmonoxyd. Die Gesamtanalyse in einem an deren Versuch ergab die Werte 49,2% Kohlendioxyd und 50,8% Kohlen monoxyd. Die Ausbeute an Gas betrug 92,2% der berechneten Menge; die Abspaltung des Gases vollzog sich in der Gegend des Siedepunktes sehr leicht. Im Rückstand fand sich neben geringen Mengen Camphersäureanhydrid, das mit Hilfe seines Schmelzpunktes 221° identifiziert werden konnte, ein Öl, das zwischen 50—70° bei 12 mm Druck destillierte. Dieses wurde durch Waschen mit Natriumcarbonat von Spuren von Säure befreit, während das Camphersäureanhydrid durch Ausfrieren zur Abscheidung gebracht werden konnte. Nach der Destillation ergab das Öl bei der Analyse:

$$\begin{aligned} C &= 87,02 \% \text{ berechnet: } C = 87,27 \% \\ H &= 12,8 \% \text{ berechnet: } H = 12,73 \% \end{aligned}$$

Die berechneten Werte entsprechen der Formel für das gebildete Öl, das aus der Camphersäure im Sinne der Gleichung



entstanden ist.

¹⁰⁾ Von Kahlbaum bezogen.

¹¹⁾ Von Schuchardt bezogen.

¹²⁾ Hergestellt nach Schmidlin B. 39, 634.

¹³⁾ Bezogen von Kahlbaum.

Das Gewicht des in Form von CO_2 und $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ abgespaltenen Sauerstoffs war 8,9 g oder 2,2% der ursprünglichen Teermenge. Der nicht unbeträchtliche Unterschied in der Elementaranalyse hatte wohl seinen Grund darin, daß noch nicht ein Fünftel des Ausgangsproduktes im Destillat vorliegt. Bemerkenswert ist es jedenfalls, daß der Sauerstoffgehalt zugenommen hat. Der gleiche Gesichtspunkt ist auch für die Beurteilung des im folgenden wiedergegebenen Versuches maßgebend.

Bei der Destillation des Holzteeres im Vakuum wurde bei 12 mm Druck bis zu 220° gegangen; das Destillat wurde in gleicher Weise rektifiziert.

Von 338g Ausgangsprodukt wurden 91 g Destillat = 27% erhalten.
Elementaranalyse

$$\begin{array}{l} \text{C} = 75,52\% \\ \text{H} = 8,61\% \text{ spez. Gewicht bei } 15^\circ = 0,998 \\ \text{O} = 16,87\% \\ \hline 100\% \end{array}$$

Das Öl, das durch Destillation über Phosphorsäure unter Zuhilfenahme von Wasserdampf gewonnen wurde, weicht sowohl in seiner Menge, als auch in allen übrigen Daten weitgehend von den bisherigen Produkten ab.

Aus 394 g Holzteeer wurden nach nochmaliger Rektifikation in der oben geschilderten Weise 190 g = 45,5% Destillationsprodukt erhalten.

Elementaranalyse:

$$\begin{array}{l} \text{C} = 84,85\% \\ \text{H} = 10,51\% \text{ spez. Gewicht bei } 15^\circ = 0,960 \\ \text{O} = 5,14\% \\ \hline 100\% \end{array}$$

Die bei der Destillation aufgefangene Gasmenge betrug

$$\begin{array}{lll} 40 \text{ l}, \text{ wovon} & \text{CO}_2 \text{ } 10,5\% & \text{CO } 21,3\% \\ \text{Verhältnis CO}_2 \text{ zu CO} & 33,0\% & 67,0\% \end{array}$$

Dieses Verhältnis ist gegenüber dem bei der Destillation des Holzteeres unter gewöhnlichem Druck nahezu gleich geblieben; dagegen ist die Menge auf mehr als das Doppelte gestiegen. Der in Form von CO_2 und $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ abgespaltene Sauerstoff beträgt hier 18,1 g oder 4,6% des Gewichtes der ursprünglichen Substanz.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. S. Ruhemann und Herrn Prof. F. Frank an dieser Stelle unseren besten Dank auszusprechen für ihre wertvolle Unterstützung mit Rat und Tat.

[A. 112].

Braunkohlengas und seine Verwendung in der keramischen Industrie.

Von Dr. ALFRED FABER, Leipzig.

(Eingeg. 30./5. 23.)

Gasförmige Brennstoffe spielen in der neuzeitlichen Feuerungstechnik aus verschiedenen wirtschaftlichen und betriebstechnischen Gründen eine wichtige Rolle. In zahlreichen Großgewerben ist die Gasfeuerung bei technischen Öfen schon seit Jahren durchgeführt (Glasindustrie, Metallindustrie), andere Werke sind mit der Umstellung begriffen. Die großgewerbliche Verwendung der Gasheizung bietet wirtschaftlich, feuerungstechnisch und im Betrieb wesentliche Vorteile. Der wirtschaftliche Nutzen liegt in der möglichen Verwendung auch niederwertiger, heizwertärmer Brennstoffe, wie z. B. Braunkohle und den durch Ersparnis an Wärmeeinheiten eintretenden geldlichen Vorteilen. Die feuerungstechnische Überlegenheit der Gasfeuerung über die unmittelbare Kohlenfeuerung liegt in dem zur vollständigen Verbrennung der Gasflamme notwendigen geringeren Luftüberschuss (für Gas 1,1 facher, für Kohle 1,5–4 facher Luftüberschuss); in der leichten Regelung der Flammenlänge und Flammenzusammensetzung (oxydierend, reduzierend) durch geeignete Zweitluftzufuhr; in der möglichen Vorwärmung des Heizgases und der Zweitluft durch Abgasheize, was wesentliche Erhöhung der Verbrennungstemperaturen bedingt. Für den Betrieb sehr wichtig sind die vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten der Heizgase im Betrieb, die aschenfreie Flamme (besonders für Zwecke, wo Ascheneinwirkung auf die zu erhitzenen Körper vermieden werden soll); ferner die zweckdienliche Zusammenfassung der Wärmequelle, des Gaserzeugers, an einem Ort, sein kleiner Raumbedarf, der Wegfall zahlreicher lohn- und zeitraubender Brennstoff- und Aschenbewegungen, die einfache Überwachung der einzelnen Feuerstellen wie der gesamten Wärmewirtschaft des Betriebes, saubere und gesündere Wartung der Öfen und einfache Regulierung der Temperaturhöhe.

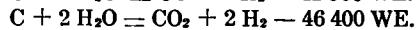
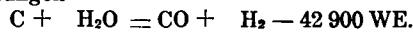
Vergasung und Entgasung sind grundsätzlich verschieden. Entgasung und Entwässerung eines feuchten Brennstoffes, wie z. B. Rohbraunkohle, bedürfen dauernd der äußeren Wärmezufuhr, ohne die diese Vorgänge zum Stillstand kommen. Dagegen liefert die Vergasung in der chemischen Umsetzung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure eine bedeutende Wärmemenge, die durch die sofort darauf folgende Reduktion dieser Kohlensäure zu Kohlenoxyd nur zum Teil verbraucht wird. Die Wärmetönung des Vergasungsvorganges ist deshalb stark positiv. Aus dem Unterschiede von Entgasung und Vergasung ist ohne weiteres ersichtlich, daß der Betrieb eines mit trockenem, aschenarmen Brennstoff (Koks) beschickten Gaserzeugers grundsätzlich verschieden sein wird, von der Vergasung einer feuchten, sehr aschereichen Kohle, weshalb auch die technischen Vergasungseinrichtungen auf die Verschiedenheit der Brennstoffarten Rücksicht nehmen müssen.

Die Gaserzeuger bestehen im wesentlichen aus einem geeignet weiten Schacht, der oben durch eine Kohlenaufgabevorrichtung verschlossen und mit Gasabzugsrohr versehen ist, und am unteren Ende durch einen der Brennstoffart angepaßten Rost begrenzt wird.

Die technische Gaserzeugung setzte aus betrieblichen, später angeführten Gründen zur Unterluft verschieden hohe Wasserdampfmengen zu. Es liegt deshalb bei der Vergasung bituminöser Brennstoffe das gewonnene Heizgas als ein wechselndes Zusammengesetztes Gemenge von Luft-, Wasser- und Destillationsgas vor. Die brennbaren Bestandteile dieses Gasgemenges bestehen aus Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan, Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_m und Teerdämpfen; an unverbrennbaren Gasen enthält es Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf. Die wissenschaftliche Forschung hat die chemischen Umsetzungen der Luftgas- und Wassergaserzeugung einwandfrei geklärt. Wie aus der Gleichung



hervorgeht, ist neben der Berührungszeit der gebildeten Kohlensäure mit dem glühenden Koks für die Kohlenoxydbildung ausschlaggebend die Höhe der Temperatur in der Vergasungszone des Gaserzeugers. Die Abhängigkeit der Kohlenoxydbildung von der Berührungszeit des primär gebildeten Kohlendioxys mit dem hocherhitzten Kohlenstoff ist dahin festgestellt worden, daß bei einer Umsetzungsdauer von 10 Sekunden bei 900° rund 3%, bei 100° 20%, bei 1100° 66%, bei 1200° 97%, bei 1300° 100% Kohlenoxyd gebildet werden. Die volumenzentrische Zusammensetzung von Luftgas zeigt ähnliche Verhältnisse wie die obenangeführten, wenn auch der Stickstoffballast wesentlich zu Verlusten an fühlbarer Wärme beiträgt. Aus den Wassergasgleichungen



ist ersichtlich, daß zur Wassergasgewinnung wesentliche endotherme Arbeit geleistet werden muß. Die Wasserdampfzersetzung beginnt bei 250° und ist unter vollständiger Umsetzung in 50% Wasserstoff und 50% Kohlenoxyd bei 900° beendet. Mit steigendem Dampfdruck fällt bei gleichbleibender Temperatur der Gehalt an brennbaren Bestandteilen im Wassergas. Die für den Betrieb wichtige Beantwortung der Frage, wie hohe Temperatur zur völligen Zersetzung des mit der Unterluft zugeführten Wasserdampf nötig ist, ist dahin zu geben, daß bei 1–4 Atm. Dampfdruck 900 – 1000° , bei 10 Atm. 1300° in der Brennzone des Gaserzeugers notwendig sind. Die Methanbildung im Gas bleibt während der Gasungszeit etwa gleich stark; das Methan wird nicht nur aus dem Destillationsgas, sondern aus chemischen Umsetzungen im Gaserzeugerschacht gebildet. Ein beachtenswerter Vergleich der Brennstoffausnutzung im Luft- und Wassergasverfahren ergibt, daß trotzdem der Brennwert des Wassergases mehr als doppelt so hoch wie der des Luftgases ist, doch kein bedeutender Wärmegewinn absolut auftritt, da zu Erzeugungen des heizkräftigeren Wassergases auch größere Wärmemengen aufgewendet werden müssen.

Diese wissenschaftlich festgestellten Vorgänge geben für die betriebstechnische Durchführung der Gaserzeugung, auch niedrigwertiger Brennstoffe, die maßgeblichen Fingerzeige. Der ungünstige Einfluß unzersetzten Wasserdampfes auf die Flammentemperatur liegt darin, daß Wasserdampf infolge seiner hohen spezifischen Wärme, größere Wärmemengen bindet als trockene Abgase und deshalb bedeutendere Wärme- und Essensverluste verursacht. Bei hoher Brennstofffeuchtigkeit führt das Gas kälter abziehende größere Mengen Wasserdampfes mit sich, wodurch die Heizgase verdünnt werden und in der Raumeinheit entsprechend weniger Wärmeeinheiten stecken. Deshalb muß in jedem einzelnen Fall die Brennstofffeuchtigkeit berücksichtigt werden, anderseits darf kein unzersetzter Wasserdampf aus der Unterluft durch den Gaserzeuger treten. Als üblicher Feuchtigkeitsgehalt von trockenem Brikettgas gelten 75–100 g/cbm, für Rohkohlegas 180–200 g/cbm. Zur Verminderung der Feuchtigkeit kann