

### Nebenprodukte der Gaserzeugung:

Die sogenannten Nebenprodukte der Gaserzeugung spielen heute wirtschaftlich zumindest die gleiche Rolle wie das Gas selbst; es sei hier nur erinnert an die Teerfarben- und pharmazeutische Industrie. Dem Rahmen der Ausstellung entsprechend werden diese Industriezweige jedoch nicht vorgeführt, vielmehr beschränkt man sich mit wenigen Ausnahmen auf die unmittelbare Gewinnung und Abscheidung der ersten Rohprodukte.

**Phenolgewinnung** aus den Abwässern zeigt eine ganze Reihe von Firmen. In Präparaten und Diagrammen sieht man die Gewinnung von Phenol aus Teer und Abwässern, ferner die verschiedenen, aus dem Phenol gewonnenen Produkte, sowie die sehr beachtenswerten Phenolgewinnungsanlage, Bauart Cheminova. Beachtenswert ist auch das Modell einer Benzolgewinnungsanlage mit Vakuumdestillation nach Raschig. Sehr interessant ist die Ausstellung des Konzerns der Rütgerswerke, auf der u. a. in Schnitten die Wirkung der verschiedenen Imprägnierungsmittel auf die verschiedenen Hölzer gezeigt wird. Außerdem werden auch die das Holz zerstörenden Parasiten zur Schau gebracht. Die Bakelitgesellschaft zeigt in sehr großen, prächtigen Schaustücken herrlich gefärbte, teils klare, teils undurchsichtige Erzeugnisse aus ihren Kunstmassen. Während die Bakelitgesellschaft an Fertigprodukten vornehmlich solche des Kunstgewerbes zur Ausstellung bringt, zeigt die Haveg Röhren, Schalen, Platten sowie sonstige technische Gegenstände aus dem gleichen Material.

Martini & Hüneke stellen interessante Entphenolungsanlagen, Naphthalinabscheider und eine Benzolgewinnungsanlage, Bauart Cheminova, aus.

Beachtenswert sind dann die Ausstellungen der Continentalen Straßen-Teerungs-Gesellschaft m. b. H., Charlottenburg, und der Teagabit-G. m. b. H.

Die Siemens-Planawerke A.-G. für Kohlenfabrikate in Berlin-Lichtenberg zeigen Original-elektroden für die verschiedensten Industriezweige, insbesondere für Herstellung von Calciumcarbid, Stahl- und Eisenlegierungen.

### Rauch- und Gasschutz.

In dieser Abteilung werden die verschiedenen *Gasschutzmasken* gezeigt und die historische Entwicklung von den einfachen Rauchgasmasken und Rauchhelmen aus den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts bis zu den modernen Geräten der Gegenwart dargestellt.

Unter anderm sei darauf hingewiesen, daß z. B. in den Rauchmasken von Tyndell & Shaw für die Lon-

doner Feuerwehr, die bereits im Jahre 1880 Verwendung fanden, Atmungshelme mit Filtern verwandt wurden, die in ihren Grundzügen durchaus den heutigen Gasmaskenfiltern entsprechen und als chemisch wirksame Substanz bereits Holzkohlestückchen enthielten.

Groß ist der Stand der Deutschen Auer-gesellschaft und sehr instruktiv die Gasübungsstrecke der Berliner Feuerwehr. Für den Chemiker interessant sind ferner die Handfeuerlöcher, wie Naß-, Trocken- und Schaumlöcher, die in einer Kollektivschau von auf diesem Gebiet tätigen Firmen und Behörden ausgestellt werden.

### Wasser.

Die Industrie des Wassers, die Wasserwerks-, Wasserversorgungs- und -verteilungsanlagen zum Gegenstand hat, führt Pumpanlagen, Filter-, Wasserreinigungs- und -verrichtungen u. dgl. vor.

Die Bama-Meguina A.-G. zeigt einen Schnellfilter mit Verbundrohrboden, in welchem das Filter mit Wasser und Luft in regelbarer Menge durchspült wird. Beachtenswert sind dann noch eine Kläranlage zur regelbaren Dosierung des Wassers mit Chemikalien sowie eine Rohrschutzanlage, welche die Entfernung von Kohlensäure aus Trinkwasser bezweckt.

Interessante Schaustücke bringt die Hume-Röhren A.-G., Berlin, welche vornehmlich der Kanalisation und zur Druckrohrlegung dienen und, aus Eisenbeton ausgeführt, Dimensionen bis zu 2 m lichter Weite und 100 mm Wandstärke erreichen. Die Permutit A.-G. führt ihre bekannten Filter sowie die Roh-, Zwischen- und Endprodukte ihrer Fabrikate vor. Siemens & Halske A.-G. zeigen in einem großen Stand ihre Apparate zur Wasseraufbereitung, Förderung und Verteilung. Desgleichen die Wabag.

Die Ostgesellschaft für Industrieanlagen zeigt die mechanische KE-Industrie-Klär-, Schlammrückgewinnungs- und Trocknungsanlagen für Kohlewaschwasser, Kokslöschwasser und Abwässer aus Nebenproduktengewinnungsanlagen. Im Gegensatz zu den anderen Systemen wird in KE-Klärbrunnen der Schlamm unmittelbar an der Stelle, wo er sich abgenutzt hat, durch drehbare Saugrüssel kurz gelockert und unmittelbar abgesaugt, ohne Beunruhigung des Schlammes und des darüberstehenden Wassers.

Es führt für den Chemiker zu weit, hier auf alle Einzelheiten einzugehen. Erwähnt in diesem Zusammenhang sei z. B. u. a. nur eine sehr eindrucksvolle Darstellung der zunehmenden Verunreinigung des Rheinwassers durch chemische Stoffe bei seinem Lauf vom Bodensee bis zur Mündung. [A. 100.]

## Die Entwicklung der Leuchtgasindustrie vom chemischen Standpunkt aus.

Von Dipl.-Ing. Dr. W. BERTELSMANN,

Chefchemiker der Berliner Städtische Gaswerke A.-G.

(Eingeg. 22. Mai 1929.)

Die trockne Destillation der Steinkohle reicht in ihren Anfängen bis ins 18. Jahrhundert zurück und wurde, wenn man von gelegentlichen wissenschaftlichen Versuchen absieht, lediglich zur Herstellung von Koks angewandt. Die ersten Arbeiten zur Gewinnung eines für Leuchtzwecke geeigneten Gases führte Pickel in Würzburg 1786 aus und benutzte als Rohstoff Knochen, die er zur Darstellung von Salmiak trocken destillierte. Mit dem dabei entstehenden Gase beleuchtete er seine Apotheke.

Um die Wende des 18. Jahrhunderts wurden fast gleichzeitig und voneinander unabhängig Versuche zur

Herstellung von Leuchtgas aus Steinkohle von Lampadius, Freiberg, Murdoch, Soho, Lebon, Paris, und Henfrey, Baltimore, aufgenommen, die aber nur in England mit seiner für jene Zeit am meisten fortgeschrittenen Technik zu einem praktischen Erfolge führten. 1814 eröffnete das erste Gaswerk, Peterstreet, Westminster, seinen Betrieb.

Als Rohstoff der Leuchtgas-erzeugung diente anfänglich nur Steinkohle, doch erstand ihr ein Wettbewerber in Gestalt der Pflanzenöle, als Taylor 1815 entdeckte, daß diese bei der pyrogenen Zersetzung ebenfalls brennbares Gas, und zwar solches

von hoher Lichtstärke, lieferten. Bereits 1823 gab es in England 11 Ölgasanstalten, doch wurden sie sehr schnell in Kohlengaswerke umgewandelt, da die Ölpreise zu stark anzogen; in Schweden benutzte man vorübergehend Pechöl zur Gaserzeugung. Das Ölgas fiel dann der Vergessenheit anheim und kam erst in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts von neuem zur Geltung, nachdem man in den Gasölen der Schmelz- und Petroleumindustrie einen billigeren Rohstoff zur Verfügung hatte. Es diente jedoch zunächst nur zur Eisenbahn- und Seezeichenbeleuchtung und gewann für die große Leuchtgasindustrie erst um 1900 eine Bedeutung, als man begann, dem Kohlengase Wassergas zuzusetzen, das seines geringen Heizwerts halber aufgebessert, „carburiert“, werden mußte.

Außer den Ölen hat man als Kohlenersatz auch Harz, Torf und Braunkohle benutzt und noch verschiedene organische Abfallstoffe, wie Ölkuchen, Kammigarnabfälle und Fäkalien verwendet, sie erwiesen sich aber sämtlich als unzulänglich und vermochten die Kohle nicht zu verdrängen. 1850 beschäftigte sich Pettenkofer eingehend mit der Darstellung von Leuchtgas aus Holz und kam auch durch Anwendung geeigneter Temperaturen und Reduktion der Kohlensäure zu ganz annehmbaren Ergebnissen, doch hatte mittlerweile die Gaserzeugung aus Kohle so festen Fuß gefaßt, daß seine Arbeiten ohne praktisches Ergebnis blieben.

Anstatt nach neuen Rohstoffen zu suchen, begann der Gasfachmann schon frühzeitig, die Steinkohle zu studieren, um die geeignetsten Sorten für die Gasfabrikation ausfindig zu machen. Da man zu jener Zeit eine nur geringe Kenntnis von der Kohle überhaupt besaß, war das eine mühsame Arbeit. Zunächst traf man die Wahl nach den praktischen Betriebsergebnissen, die die Werke untereinander austauschten, und ging später zu systematischen Versuchen über, die insbesondere durch den Deutschen Verein von Gas- und Wasserfachmännern, eine Gründung aus dem Jahre 1859, gefördert wurden. In den 70er Jahren tauchte der Gedanke auf, von Vereins wegen ein Kohlenversuchsgaswerk zu errichten, der erst viele Jahre später in die Tat umgesetzt wurde, als schon große Gaswerke ihre eigenen Versuchsanstalten hatten. Durch die systematischen Untersuchungen wurde der Kreis der für die Gaserzeugung geeigneten Kohlen mehr und mehr eingeeengt, und man verwandte schließlich nur noch die sogenannten Gas- und Gasflammkohlen, die bei einer großen Ausbeute an gutem Gas einen leicht brennbaren, aber ziemlich zerbrechlichen Koks gaben. Solange man das Gaslicht durch selbstleuchtende Flammen erzeugte, wurde neben der eigentlichen Gaskohle auch noch viel Cannel- und Bogheadkohle entgast, bitumenreiche Brennstoffe der Steinkohlenformation, die neben sehr wenig Koks viel Gas lieferten, das mit stark leuchtender Flamme brannte, und die ihrer Beschaffenheit nach zu derselben Gruppe zählen, der auch der Jet angehört. Nach der Einführung des Auerlichts, also nach 1895, spielte die Eigenlichtstärke des Gases keine Rolle mehr, weshalb man von diesen Zusatzkohlen absehen konnte.

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts trat ein neuer Rohstoff hinzu, und zwar der Koks, nachdem es gelungen war, das Wassergas in die Leuchtgastechnik einzuführen. Zwar kannte man das Wassergas schon sehr lange, denn bereits 1780 zeigte Felice Fontane, daß durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohle ein brennbares Gas entstand, und um 1830 führte Donovan in Dublin die ersten größeren Versuche zur Wassergaserzeugung aus. Da aber das Wassergas keine Eigenleuchtkraft besitzt, dachte man an seine Verwen-

dung für die Leuchtgaserzeugung so lange nicht, wie man ein Gas von hoher Eigenleuchtkraft brauchte.

Während eines ganzen Jahrhunderts liefen zwei eng verwandte Industrien der Kohlendestillation, die Gasindustrie und die Kokerei, nebeneinander her, ohne sich zu beachten. Erst im 20. Jahrhundert wandelte man die großen Gaswerke allmählich mehr und mehr in Kokereien um und suchte die bestehenden Kokereien für die Gasversorgung nutzbar zu machen. Dadurch wurde von neuem der Kreis der Rohstoffe erweitert, indem man nunmehr außer den Gas- und Gasflammkohlen auch die Fettkohlen, Kokskohlen und Eßkohlen mit einbeziehen konnte. Man erkannte ferner durch systematische Versuche, daß auch aus Gaskohlen ein brauchbarer, fester Koks herzustellen war, wenn man sie mit anderen gasarmen, für sich nicht kokenden Kohlen mengte, und lernte auf diese Weise, neben einem guten Gas auch Zechen- und Schmelzkoks in wettbewerbfähiger Güte herzustellen.

Neben der Rohstoffversorgung spielte die Frage der Gasreinigung von Anfang an eine große Rolle. Teer und Wasserdämpfe würden bei der Fortleitung Störungen verursacht haben, man entfernte sie durch Kühlung, die später noch durch Stoßkondensation ergänzt wurde. Neben dieser mechanischen Reinigung war aber auch noch eine chemische erforderlich. Das rohe Leuchtgas enthält etwa  $\frac{1}{2}$  Vol.-% Ammoniak, das zum Teil bei der Kühlung von dem sich kondensierenden Wasser aufgenommen, zum Teil durch Wasserwaschung beseitigt wird. Dieses alte Waschverfahren hat sich bis zum heutigen Tage gehalten. Die Auswaschung mit Ammoniumbisulfatlösung, wie sie vielfach auf den Kokereien betrieben wird, hat merkwürdigerweise im Gasfach keinen Boden gefunden, obgleich man verschiedentlich Anläufe in dieser Richtung genommen hat, und zwar zu einer Zeit, als die Kokereien noch ohne Gewinnung der Nebenprodukte arbeiteten.

Der Gehalt des Rohgases an Schwefelverbindungen ist weit höher als der an Ammoniak und kann bei schwefelreichen Kohlen bis zu 5000 g S in 100 m<sup>3</sup> gehen. Etwa 95% dieses Schwefels sind als Schwefelwasserstoff vorhanden, während der Rest vorwiegend aus Schwefelkohlenstoff neben Merkaptanen und Merkaptiden besteht. In den ersten Jahren der Gasindustrie wusch man den Schwefelwasserstoff mit Kalkmilch aus (Cløgg). Schon um 1830 wurde durch Reuben-Philips an Stelle der Kalkmilch festes Kalkhydrat empfohlen, das sich sehr schnell einbürgerte und noch vor 30 Jahren in England stellenweise angetroffen werden konnte. Es hat den Vorzug, daß das anfangs gebildete Schwefelcalcium auch einen Teil der organischen Schwefelverbindungen absorbiert, was für England mit seinen schwefelreichen Kohlen große Bedeutung hat. In Deutschland hielt sich das Verfahren nur bis 1865 und wurde dann durch die von Laming angegebene Absorption des Schwefelwasserstoffs mit eisenoxhydrathaltigen Massen ersetzt. Diese Massen stellte man anfangs aus Eisenvitriol und gelöschtem Kalk her, man ging aber später zum Gebrauch natürlicher hydratischer Eisenerze über; neben diesen wurden zu Ende des 19. Jahrhunderts künstliche Massen eingeführt, wie sie bei der Bauxitverarbeitung in der Aluminiumindustrie abfallen. Noch heute sind beide Arten von Gasreinigungsmassen in Gebrauch. Doch scheint es, als wenn die künstlichen, die sogenannten Luxmassen, bevorzugt würden.

Vor der Kalkreinigung hat die mit eisenhaltigen Massen den Vorzug, daß die letzteren theoretisch unendlich lange brauchbar sind, weil das bei der Absorp-

tion entstehende Schwefeleisen sich durch Oxydation an der Luft unter Abscheidung elementaren Schwefels wieder in Eisenhydroxyd zurückverwandelt. In der Praxis läßt man die Massen sich bis zu 50% mit Schwefel anreichern und nimmt sie dann aus dem Betrieb heraus, um nicht den sich fortwährend vermehrenden Schwefelballast immer wieder in den Reiniger hineinschleppen zu müssen.

Während man früher die Wiederbelebung der Massen dadurch vornahm, daß man die Reinigerkästen entleerte und die Massen an der Luft unter Umschneiteln und Besprengen oxydierte, führt man nach dem Vorschlage von Valon aus dem Jahre 1888 heute diese Oxydation im unmittelbaren Anschluß an den Absorptionsvorgang aus, indem man dem zu reinigenden Gase sogleich die zur Oxydation erforderliche Luftmenge beifügt. Diese Luftmenge richtet sich nach dem Schwefelwasserstoffgehalt des Gases, entsprechend der Gleichung  $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ , und beträgt im Durchschnitt  $2\frac{1}{2}\%$  des Gases. Der Sauerstoff verschwindet dabei, während man die restlichen 2% Stickstoff im Gas beläßt.

Im Laufe der Jahre erkannte man, daß es zweckmäßig ist, auch das im Gase stets vorhandene Naphthalin zu beseitigen, da dieses Rohrverstopfungen verursachen kann. Anfänglich versuchte man, des Naphthalins durch eine geeignete Führung der Kühlung Herr zu werden, erkannte aber, daß das in den meisten Fällen nicht genügt, und führte deshalb die Auswaschung mit Teerölen ein (Young und Glover, 1897). In Deutschland ist das Verfahren von Bueb technisch durchgebildet und mit gutem Erfolg eingeführt worden. Man bedient sich dazu des Anthracenöls, das bei gewöhnlicher Temperatur bis zu 40% Naphthalin aufnehmen kann. Die Gaswerke verzichten gewöhnlich auf die Wiederbelebung des Waschöls und geben dieses, wenn es ausgebraucht ist, wieder an die Teerdestillation ab oder fügen es ihrem Teer zu.

Die Beschaffenheit des Leuchtgases hat im Laufe der Jahre tiefgreifende quantitative Änderungen erfahren, während die qualitative Zusammensetzung stets dieselbe geblieben ist. Sieht man von den unvermeidlichen Verunreinigungen ab, so besteht das heutige Leuchtgas genau wie früher aus Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan und schweren Kohlenwasserstoffen. Doch hat sich der prozentuale Anteil dieser Komponenten sehr gegeneinander verschoben. In der ersten Zeit destillierte man die Kohle aus gußeisernen Tiegeln und ging dann später zur Anwendung gußeiserner Röhren über, die etwa bis 1850 in Gebrauch waren. Mit diesem Material erreichte man bestenfalls 900, vielleicht 1000° und bekam dadurch ein Gas, das arm an Wasserstoff und Kohlenoxyd, dagegen reich an Methan und schweren Kohlenwasserstoffen war. Dieses Gas hatte einen sehr hohen Heizwert, der meist 6000 WE. überschritt, und brannte mit stark leuchtender Flamme. Um die Mitte des vorigen Jahrhunderts begann man, Retorten aus Chamotte einzuführen, die die Anwendung höherer Temperaturen gestatteten, so daß die Gase der letzten Destillationsperiode, Wasserstoff und Kohlenoxyd, stärker als vorher vertreten waren; doch glich man ihre lichtvermindernde Wirkung dadurch aus, daß man die schon genannten Zusatzkohlen Cannel und Boghead mit verwendete. Immerhin ging der Heiz- und Leuchtwert des Gases schon herunter, so daß man annehmen kann, daß in den 40 Jahren von 1850–1890 allmählich ein Rückgang bis auf etwa 5600 kcal eintrat. Die Einführung des Gasglühlichts brachte eine große Umwälzung bezüglich der Beschaffenheit des Gases hervor, die aber

sehr allmählich eintrat, weil die meisten Gaswerke durch Ortsstatut verpflichtet waren, ein Gas von einer bestimmten hohen Lichtstärke zu liefern. Die Bestrebungen, an Stelle der Lichtstärke den Heizwert der Bewertung des Gases zugrunde zu legen, setzten im Anfang dieses Jahrhunderts ein und erreichten ihr Ziel um etwa 1905. Der Erfolg bestand darin, daß man ein Gas mit 5200–5300 kcal als regelrecht ansah und auf die Lichtstärke gar keine Rücksicht mehr nahm. Infolge der Durchführung der Destillation bei 1100–1300° und infolge des Zusatzes von Wassergas stieg der Wasserstoffgehalt auf etwa 50%, der Kohlenoxydgehalt von 6 auf etwa 13%, der Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen ging von 6% auf etwa 3% zurück.

Eine sehr einschneidende Wandlung erfuhr das Gas durch den Krieg und die Inflationszeit. Infolge des Mangels an Kohlen mußten die Gaswerke dem Kohlen gas bedeutend mehr Wassergas als früher oder, wo die Erzeugung von Wassergas nicht vorgesehen war, Rauchgas zusetzen und konnten nicht daran denken, dies zu carburieren, da es an Gasöl fehlte. Sie wurden im Gegenteil noch gezwungen, möglichst viel Benzol aus dem Gas auszuwaschen, um dem allgemeinen Mangel an Motortreibmitteln abzu helfen. Viele Werke gingen dazu über, aushilfsweise Holz, Torf und Braunkohle neben der Steinkohle zu entgasen. Die Güte des Gases ging infolgedessen stark zurück, stellenweise betrug der Heizwert nur noch 3600 bis 3400 kcal/m<sup>3</sup>. Unter dem Zwange der Not lernte man jedoch, mit diesen armen Gasen zu arbeiten, nachdem es gelungen war, die Gasgeräte ihnen anzupassen. Dabei erkannte man, daß die Wärmeeinheit im armen Gas sich viel wirtschaftlicher ausnutzen ließ als die im reichen. Deswegen kehrte man nach Eintritt geordneter Verhältnisse und nach Behebung des Kohlenmangels nicht wieder zum reichen Vorkriegsgas zurück, sondern einigte sich auf ein Normalgas. Nach den Beschlüssen der Gaswerkschemiker vom Jahre 1921 ist ein Gas als normal anzusehen, wenn sein oberer Heizwert 4000–4300 kcal, sein spezifisches Gewicht nicht mehr als 0,5 beträgt und der Gehalt an inerten Bestandteilen 15% nicht übersteigt. Das Gas soll tunlichst aus Kohlengas und Wassergas bestehen und nur im äußersten Notfall mit Rauchgas gestreckt werden. Diese Richtlinien für die Beschaffenheit des Gases gelten noch heute, werden aber im allgemeinen dahin ausgelegt, daß man den oberen Heizwert höchstens bis 4200 kcal sinken läßt und den Gehalt an inerten Bestandteilen unter 10% zu halten sucht. Die modernen Gasgeräte sind sämtlich auf ein solches Gas zugeschnitten. Nach unserer heutigen Erfahrung haben sich die Richtlinien, die nach ihrem Entstehungsort als „Krummhubler Richtlinien“ bezeichnet werden, recht gut bewährt. Zwar hat es nicht an Versuchen gefehlt und fehlt auch heute nicht daran, den Heizwert des Gases zu steigern; sie werden hauptsächlich von seiten der Kokereiindustrie unternommen, die ihr Koksofengas zu Fernversorgungszwecken absetzen will und es mangels der erforderlichen Anlagen nicht mit Wassergas strecken kann. Es wäre jedoch sehr zu bedauern, wenn diese Versuche gelingen würden, weil die jetzt sehr gut durchgebildeten Gasgeräte sämtlich geändert werden müßten und an Wirkungsgrad bestimmt verlieren würden.

Zum Schluß haben wir noch die Nebenprodukteindustrie zu betrachten, die gerade beim Leuchtgas eine große Rolle spielt. Das wichtigste Nebenprodukt ist heute zweifellos der Koks, er ist es aber keineswegs immer gewesen. Solange man mit eisernen

Retorten arbeitete, war er zu wenig fest, um einen brauchbaren Brennstoff darzustellen, erst nach Einführung der Chamotteretorten stieg seine Bedeutung. Zwar war der Gaskoks sehr porös und schwammig, war aber zum Betriebe der Generatoren, also zur Unterfeuerung der Öfen, und auch als Haushaltsfeuerung ganz brauchbar. Für die Industrie und den Betrieb von Zentralheizungen kam er jedoch erst in Frage, nachdem man die Retortenöfen durch Großraumöfen ersetzt hatte und neben der Gaskohle auch Koks kohle verarbeiten konnte. Der heutige Koks großer Gaswerke ist dem Zechenkoks durchaus ebenbürtig und wird selbst zu metallurgischen Zwecken verwandt. Sogar für die kleinste Sortierung, die sogenannte Koksasche, die früher als Wegebau- und Hinterfüllungsmaterial benutzt wurde, hat man heute ausgiebige Verwendung zum Generatorbetrieb und zur Kesselheizung. Der Bedarf ist so groß, daß man stellenweise zum Betriebe der Gaserzeuger mit Braunkohle übergegangen ist, um den Kleinkoks für wertvolle Zwecke freizumachen. Für den Koks der Gaswerke werden heute Preise gezahlt, die denen für Zechenkoks sehr nahe kommen, als Folge davon werden durch die Einnahmen aus dem Koksverkauf nicht selten 70% und mehr der Kohlekosten gedeckt.

Der Steinkohlenteer war anfangs ein ungemein lästiges Nebenprodukt der Gaswerke, dessen man sich nur schwierig entledigen konnte. Man verfeuerte ihn zusammen mit dem Koks zum Heizen der Retorten und fand später Absatz dafür zum Anstreichen von Holz u. dgl. sowie zur Dachpappenfabrikation. Nach Entdeckung der Anilinfarben wurde der Teer sehr begehrt, so daß er eine reichlich fließende Einnahmequelle der Gaswerke bildete. Infolge der Konkurrenz hielt das aber nicht lange an, zumal nachdem man auch auf den Kokereien Teer gewann, und heute spielt der Teer für die Gaswerke kaum noch eine Rolle. Er deckt etwa 10% der Kohlekosten. Von jeher haben sich die Gaswerke darauf beschränkt, ihn an Teerdestillationen abzugeben, und auf Selbstverarbeitung verzichtet, da die Mengen der einzelnen Werke zu klein sind, und man dem Gedanken an die Gründung von Genossenschaftsdestillationen niemals ernstlich nähergetreten ist.

Wie den Teer konnten die Gaswerke anfangs auch das Gaswasser nicht loswerden und mußten es in die Flüsse abführen oder in Brunnen versickern lassen, um es zu beseitigen. Erst in den siebziger Jahren lernte man das Gaswasser als Ammoniakquelle kennen und verwerten, und um 1880 begannen die Gaswerke, es auf Ammoniak und seine Salze zu verarbeiten. Zunächst destillierte man das Wasser aus Kesselapparaten im unterbrochenen Betrieb, ging aber schon frühzeitig zur Verwendung von Kolonnenapparaten mit ununterbrochenem Betrieb über. Meist wurden Aluminiumsulfat und konzentriertes Gaswasser, in seltenen Fällen auch Salmiakgeist hergestellt. Die Fabrikation des Sulfats geschah durch Sättigen von Schwefelsäure und Ausschöpfen des Salzes aus der schwachsauren Mutterlauge. Im Anfang dieses Jahrhunderts wurde auf diesem Gebiet durch die Arbeiten von Brunck, Koppers und anderen insofern Wandel geschaffen, als man den unterbrochenen Betrieb der Sättiger durch den ununterbrochenen ersetzte. Heute wird auf größeren Werken allgemein unter dauerndem Zufluß von Mutterlauge und Säure und unter Einleiten von Ammoniak zum geschlossenen Sättiger gearbeitet und der Salzbrei mittels Dampfstrahlpumpen dauernd in die Salzscheidern geschöpft. Man hält dabei die Badflüssigkeit auf 32° Bé, was 6–7% freier Säure entspricht. Das Verfahren selbst

ist das alte geblieben, die Entwicklung betrifft nur die Apparatur. Während man auf den Kokereien dazu übergegangen ist, das Ammoniak mittels schwefelsaurer Sulfatlösungen direkt aus dem Gas auszuwaschen, hat sich dies Vorgehen auf den Gaswerken nicht einzuführen vermocht.

Die Gaswasserverarbeitung hat heute für die Gaswerke gar keine Bedeutung mehr, da die Preise sehr stark durch das synthetische Ammoniak gedrückt werden. Meist arbeitet die Ammoniakfabrik des Gaswerks mit sehr kleinem oder gar keinem Gewinn, so daß manche Werke ernstlich erwägen, das Gaswasser wieder wie in den Anfängen der Gasindustrie einfach fortlaufen oder versickern zu lassen.

Die ausgebrauchte Gasreinigungsmasse ist von den Gaswerken niemals selbst verarbeitet, sondern stets an chemische Fabriken verkauft worden. Sie war früher ein sehr beehrter Artikel, da sie fast den einzigen Rohstoff für die Cyanidfabrikation darstellte. Ihr Gehalt an Berlinerblau betrug 8–12%, solange man reines Steinkohlengas in Retorten herstellte und die Schwefelreinigung ohne Zusatz von Luft zum Gas ausführte. Seit Einführung der Großraumöfen ist der Cyanwasserstoffgehalt des Gases stark zurückgegangen, da bei diesen Öfen die Bedingungen für die Cyanbildung sehr ungünstig sind; durch die Zumischung von Wassergas wird er noch weiter herabgesetzt. Der Luftzusatz zum Gas verursacht bei der Einwirkung auf die Reinigungsmasse außerdem eine starke Rhodanbildung, daher enthalten die heutigen Massen selten mehr als 2–4% Berlinerblau. Sie werden wegen ihres Schwefelgehalts, der 50–55% beträgt, von Schwefelsäure- und Sulfitecellulosefabriken gekauft, bringen aber so wenig ein, daß die Schwefelreinigung der Gaswerke ein ausgesprochener Verlustbetrieb ist.

Knublauch und Bueb haben viel über die Auswaschung des Cyanwasserstoffs aus dem Gas mit Aufschwemmungen von Eisenoxydulhydrat gearbeitet, und dem Letztgenannten ist es gelungen, sein Waschverfahren auf vielen Gaswerken einzuführen. Im ersten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts wurden große Mengen Cyanschamm in deutschen Gaswerken gewonnen und von chemischen Fabriken auf Gelbkali verarbeitet. Aber die oben genannten Umstände wirkten sich auch hier nachteilig aus, infolgedessen verschwand die Cyanwaschung schon vor dem Krieg wieder völlig aus dem Gaswerksbetrieb.

Statt ihrer wurde, wie bereits erwähnt, die Benzolgewinnung eingeführt, ein sehr einfaches, von der Kokerei übernommenes Verfahren, bei dem das Gas nach der Schwefelreinigung mit Teerölen gewaschen und das Benzol nebst seinen Begleitern mit direktem Dampf aus dem angereicherten Öl abdestilliert wird. Die Einführung dieses Verfahrens war eine Kriegsmaßnahme; heute bringt die Benzolgewinnung, sofern man keine reinen Produkte herstellt, den Gaswerken keinen Gewinn, es ist wirtschaftlicher, die Kohlenwasserstoffe im Gas zu belassen und entsprechend mehr Wassergas zuzusetzen. Manche Gasfachmänner vertreten allerdings den Standpunkt, die Benzolwaschung sei gleichzeitig eine ausgezeichnete Naphthalinwaschung, was bei naphthalinarmen Waschölen zweifellos zutrifft.

Von der einst so stolzen Nebenproduktenindustrie ist nicht viel übriggeblieben. Es hat Zeiten gegeben, in denen die Gaswerke ihre Kohlekosten bis auf wenige Prozent ausschließlich aus dem Verkauf von Teer und Ammoniak decken konnten, so daß Gas und Koks gewissermaßen als Nebenprodukte anfielen. Heute liegt

die Sache genau umgekehrt. Gas und Koks stehen im Vordergrund, während die übrigen Nebenprodukte keine große Bedeutung mehr besitzen. Könnte man den Teer wirtschaftlich restlos vergasen, so wäre das ein erheblicher Gewinn für die Gaswerke, da die Wärmeeinheit im Gas besser als im Teer bezahlt wird. Es würde wohl überhaupt als Gewinn zu buchen sein, wenn auf den Gaswerken nur Gas und keinerlei Nebenprodukte gewonnen würden. Als Monopolbetrieb hat das Gaswerk stets Absatz für sein Hauptprodukt innerhalb bekannter Grenzen, infolge der steigenden Verwendung des Gases für industrielle Zwecke wächst der Gasverbrauch dauernd und wird in Zukunft noch viel stärker zunehmen, da können

Nebenprodukte mit schwankendem Markt nur belastend wirken. Die Wärmeeinheit wird im Gas stets am besten bezahlt, daher dürfte die restlose Vergasung des Rohstoffs die günstigsten Aussichten bieten. Allerdings muß man dabei ein Gas von 4300 kcal/m<sup>3</sup> erzeugen, was bis heute bei restloser Vergasung ebensowenig möglich ist wie die Vermeidung des Teeranfalls. Diese Aufgabe wird noch zu lösen sein und mit ihr eine zweite von ebenso großer Wichtigkeit, nämlich die Herstellung eines kohlenoxydfreien, also ungiftigen Gases auf wirtschaftliche Weise; hat man für beide eine günstige Lösung gefunden, dann ist ein ungewöhnlicher Aufschwung der Gasindustrie zu erwarten. [A. 88.]

## Beiträge zur Kenntnis des Koksofengases.

Von Dr. P. SCHUFTAN, Höllriegelskreuth bei München.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau am 24. Mai 1929.

(Eingeg. 24. Mai 1929.)

Das Verfahren der Zerlegung von Koksofengas hat in sehr kurzer Zeit eine erhebliche wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Dabei bildet gerade die Koksofengaszerlegung eine besonders schwierige Aufgabe der Kältetechnik; es ist der Gesellschaft Linde gelungen, in verhältnismäßig kurzer Zeit durch systematische Arbeiten das Verfahren auszuarbeiten und ihre Anlagen auf einen hohen Grad der Vollkommenheit zu bringen. Damit war aber der Kreis der Aufgaben noch lange nicht erschöpft. Im Betrieb der Anlagen haben sich unerwartete neue Schwierigkeiten gezeigt, die besonders auf chemischem Gebiete lagen und der Gesellschaft Linde seit einer Reihe von Jahren viel Arbeit verursacht haben. Über eine solche Teilaufgabe soll hier Mitteilung gemacht werden.

Im Vorjahre<sup>1)</sup> berichtete ich über die Anwesenheit von Stickoxyden im Koksofengas; ein direkter Nachweis im Gas war damals noch nicht gelungen, doch machten sich die Stickoxyde durch einen geringen Nitritgehalt der bei der Abkühlung des Koksofengases entstehenden wässerigen Kondensate sowie durch die Bildung von organischen Nitrokörpern im Gaszerlegungsapparat bemerkbar. In der Zwischenzeit gelang es mir, die Stickoxyde im Gas nicht nur nachzuweisen, sondern auch deren Gehalt zu bestimmen. Die Versuche erfolgten zum Teil in dem Laboratorium der Gesellschaft Linde, Höllriegelskreuth, zum größten Teil aber in Koksofengas-Zerlegungs-Anlagen, und zwar besonders in der der Union Chimique Belge gelieferten Anlage in Ostende. Hier sei mit Dank der tätigen Mitarbeit dieser Firma an den Versuchen gedacht, die insbesondere von den Herren L e u r q u i n und M a c q sehr gefördert wurden.

Wie bereits früher berichtet, sollten die Stickoxyde nach den vorliegenden thermodynamischen Bedingungen auch bei Konzentrationen unterhalb 10<sup>-5</sup> Vol.-% ausschließlich als NO<sub>2</sub> vorliegen, und so wurde auch zunächst versucht, diese Verbindung im Gase nachzuweisen. In verhältnismäßig sauerstoffreichen Gasen (0,5–1%) gelang der Nachweis mittels essigsaurer m-Phenylen-diamin-Lösung als Bismarckbraun, wenn das Gas vorher von Schwefelwasserstoff befreit war, da dieser die Bildung des Farbstoffes verhindern und sogar rückgängig machen kann. Eine Entfernung des Schwefelwasserstoffs ohne gleichzeitige Entfernung des Stickstoffdioxides, das ja sehr leicht in Wasser und Alkalien aufgenommen

wird, ist aber nicht möglich; um so mehr überraschte es, daß in dem industriell vollständig von H<sub>2</sub>S befreiten Gas nach der Druckwasser- und Laugewäsche überhaupt NO<sub>2</sub> gefunden werden konnte, während erwartungsgemäß in dem unkomprimierten Rohgas nach H<sub>2</sub>S-Entfernung nur selten minimale Spuren von NO<sub>2</sub> nachgewiesen werden konnten.

Der Grund für dieses merkwürdige Verhalten wurde schließlich darin gefunden, daß die Stickoxyde im Koksofengas als NO vorliegen. In der Tat lehrt eine einfache Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  mit den gut bestimmten Geschwindigkeitskonstanten<sup>2)</sup>, daß selbst bei einem Gehalt des Gases von 1% Sauerstoff bei den in Frage kommenden geringen NO-Konzentrationen die Bildung von NO<sub>2</sub> im unkomprimierten Gas außerordentlich gering ist. Bei einem NO-Gehalt von 10 Volumenteilen pro 1 Million Volumenteile Gas<sup>3)</sup>, entsprechend 10 ccm in 1 cbm oder 10<sup>-5</sup> Vol.-%, können z. B. in 15 Minuten, d. h. in der Zeit, die das Gas von der Kokerei bis zum Trennungsapparat im allgemeinen unterwegs sein wird, nur etwa 2,5% des NO in NO<sub>2</sub> oxydiert werden, was einem NO<sub>2</sub>-Gehalt von 0,25 p. M. oder 2,5 · 10<sup>-5</sup> Vol.-% entspricht. (Vgl. auch Abb. 1, Kurve a.)

Zum Nachweis so geringer NO<sub>2</sub>-Konzentrationen in Gegenwart von H<sub>2</sub>S besteht kaum Aussicht. Erst nach der H<sub>2</sub>S-Entfernung und besonders nach der Kompression des schwefelfreien Gases konnte einwandfrei und regelmäßig NO<sub>2</sub> gefunden werden; einerseits kann das Gas dann ohne Vorreinigung direkt in das Reagenz eingeführt werden, wobei NO<sub>2</sub>-Verluste vermieden werden, andererseits aber ist die Geschwindigkeit der NO<sub>2</sub>-Bildung unter Druck sehr viel größer, da sie proportional dem Quadrat des Druckes ist, im vorliegenden Falle also auf etwa das 150fache wächst. Auf diese Weise konnten in einem Koksofengas mit 1,6% Sauerstoff nach Kompression und Behandlung in der Druckwasser- und

<sup>2)</sup> Bodenstein, Ztschr. Elektrochem. 1918, 183–201, 381. Briner u. Mitarbeiter, Journ. Chim. physique 19, 290 bis 309 [1921]; 20, 173–200 [1923]; 21, 25–50 [1924]. R. L. Hasche u. W. A. Patrick, Journal Amer. chem. Soc. 47, 1207 [1925].

<sup>3)</sup> Dieser Ausdruck, der weiterhin ausschließlich gebraucht werden wird (Abkürzung p. M.), hat sich bei den in Frage kommenden kleinen Konzentrationen als weit zweckmäßiger erwiesen als die Angabe etwa in Vol.-%. Er ist auch einer Gewichtsangabe, etwa mg/m<sup>3</sup>, vorzuziehen, da eine solche infolge der Anwesenheit von NO und NO<sub>2</sub> nicht eindeutig ist.

<sup>1)</sup> Von den Kohlen und Mineralölen, Bd. I, S. 205 (Berlin 1928).