

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 ebenso wenig 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-Phenyldiamin-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).

Drucklaugewäsche, wobei natürlich wieder  $\text{NO}_2$  verlorengeht,  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen von 0,01–0,05 p. M. festgestellt werden.

Die Bestimmung erfolgte colorimetrisch, indem ein gleiches Quantum (etwa 3 ccm) unbehandelte essigsaure m-Phenylendiaminlösung so lange tropfenweise in einer 0,03%igen  $\text{NaNO}_2$ -Lösung versetzt wurde, bis sie den gleichen Farbton wie die zur Analyse verwendete Lösung erreichte. 1 Tropfen = 0,05 ccm der frischen Lösung enthält  $10^{-3}$  mg bzw.  $0,5 \cdot 10^{-3}$  ccm  $\text{NO}_2$ . Da bei den extrem niedrigen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen, um die es sich hier handelt, eine Mitabsorption von NO in Form von  $\text{N}_2\text{O}_3$  nach den Untersuchungen von Briner, Niewiazski und Wiswald\*) nicht zu erwarten ist, reagiert das  $\text{NO}_2$  zur Hälfte zu Nitrit, zur Hälfte zu Nitrat, so daß man mit dem Nitrit-Reagens nur den halben  $\text{NO}_2$ -Betrag wiederfinden kann. Schon nach etwa 24 Stunden geht der  $\text{NO}_2$ -Titer des Vergleichsreagens auf etwa die Hälfte zurück<sup>5)</sup>, um dann unverändert zu bleiben. Bei Verwendung solcher gealterter Lösungen wird also die Korrektur für die Nitratbildung bei der  $\text{NO}_2$ -Absorption kompensiert, und ein Tropfen des Vergleichsreagens entspricht tatsächlich  $0,5 \cdot 10^{-3}$  ccm  $\text{NO}_2$ . Die Fehlergrenze der Titration liegt etwas niedriger als  $0,5 \cdot 10^{-3}$  ccm  $\text{NO}_2$ . Es ist wesentlich, die titrierte Vergleichslösung etwa 20 Minuten stehenzulassen, da die Umsetzung der zugesetzten Nitritlösung zu Bismarckbraun nur sehr langsam erfolgt.

Zu erwähnen ist hier noch die im Bureau of Mines ausgearbeitete Bestimmung<sup>6)</sup> von geringen Stickoxyd-Mengen in der Grubenluft (aus Sprengstoffschwaden); diese erfolgt durch Oxydation mittels alkalischer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung, worauf das gebildete Nitrat colorimetrisch mit Phenoldisulfosäure bestimmt wird. Die Methode würde sich an sich auch für die Untersuchung des Koksofengases eignen, doch wird die Empfindlichkeit nur zu 10 p. M. bei einer Genauigkeit von 5 bis 6 p. M. angegeben, was für den vorliegenden Fall bei weitem nicht genügt.

Bei der  $\text{NO}_2$ -Bestimmung in Koksofengas ist es zur Vermeidung von Verlusten wesentlich, das Gas auf dem schnellsten Wege in das Reagens zu bringen; als besonders zweckmäßig haben sich sehr feine Glascapillaren erwiesen, die direkt in die Hauptleitung des komprimierten Gases eingeführt werden. Auf diese Weise werden Unterwegszeiten von der Größenordnung von  $\frac{1}{100}$  Sekunde erhalten. Bei längeren Unterwegszeiten beginnt das  $\text{NO}_2$  u. a. heterogen mit Gasbestandteilen zu Nitroprodukten zu reagieren, die auf den Rohrwandungen nachgewiesen werden können. Auch tropfbares Wasser in der Analysenleitung fälscht oder verhindert sogar die  $\text{NO}_2$ -Bestimmung. So läßt ein feuchter Wattepfropfen tagelang kein  $\text{NO}_2$  passieren.

Gelang so der Nachweis und die Bestimmung des  $\text{NO}_2$  im Koksofengas, so war das Problem damit noch nicht gelöst; auch nach der Kompression beträgt die  $\text{NO}_2$ -Menge nämlich, wie sich herausstellte, nur einen kleinen Bruchteil der in Form von NO vorliegenden Stickoxydmenge. Gerade das NO aber bildet für die Trennungsapparate eine latente Gefahr, da es durch die Druckwasser- und Drucklaugewaschung nicht entfernt werden kann, andererseits sich aber während der Tiefkühlung des Gases mit immer wachsender Geschwindigkeit zu  $\text{NO}_2$  umsetzt. Denn tatsächlich haben wir es ja bei der Oxydation von NO zu  $\text{NO}_2$  mit dem ganz außergewöhnlichen Fall einer Reaktion zu tun, die einen

negativen Temperatur-Koeffizienten besitzt, also bei Erniedrigung der Temperatur immer schneller verläuft. Es soll schon hier vorausgeschickt werden, daß jetzt Verfahren zur Verfügung stehen, um auch das NO als solches praktisch restlos aus dem zu zerlegenden Gase zu entfernen und so von den Gaszerlegungsapparaten fernzuhalten.

Als einfachste Methode zum Nachweis und zur Bestimmung auch minimaler  $\text{NO}$ -Konzentrationen ergab sich die Zumischung des gleichen Volumens hochprozentigen Sauerstoffs zum Gas, den man in einer etwa 10 l fassenden Glasflasche 15 Minuten einwirken läßt; dabei erfolgt eine teilweise Oxydation des NO zu  $\text{NO}_2$ , welch letzteres wie oben mit m-Phenylendiamin bestimmt wird. In der Abb. 1 zeigt die Kurve b den be-

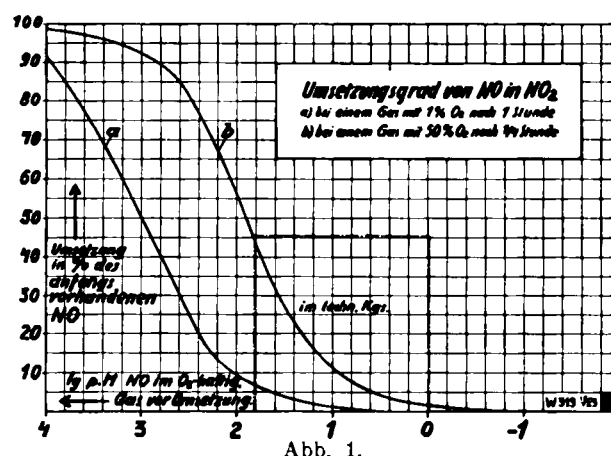


Abb. 1.

rechneten Umsetzungsgrad für die Verhältnisse der beschriebenen Analysenmethode, also für 50% Sauerstoff und 15 Minuten Reaktionsdauer; zum Vergleich stellt Kurve a den Umsetzungsgrad bei 1%  $\text{O}_2$  in einer Stunde dar. Bei Anwendung von 100 l Gas, also einer Analysendauer von fünf Stunden, können so  $\text{NO}$ -Konzentrationen von etwa 1 p. M. mit 30–50% Fehler bestimmt werden. In Abb. 2 ist die Korrekturkurve für dieses Analysen-

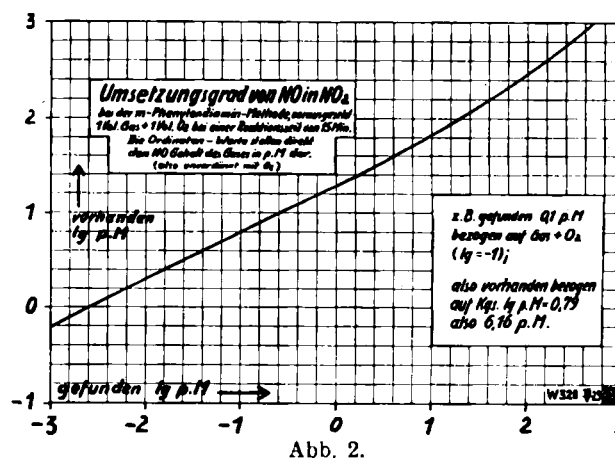


Abb. 2.

verfahren dargestellt, wobei als Koordinaten die logarithmischen  $\text{NO}$ -Konzentrationen der gefundenen und wahren Werte gewählt sind. Die sehr empfindliche Methode gibt also keine Absolutwerte, hat jedoch den großen Vorteil, daß sie ganz spezifisch ist und auch bei ungereinigten Gasen angewandt werden kann.

Neuerdings zeigte sich, daß man die Empfindlichkeit der Methode noch etwas vergrößern kann, wenn man dem Gas weniger Sauerstoff zusetzt. Wie die Kurve a in Abb. 3 zeigt, erreicht zwar der Umsetzungsgrad des NO in einem Gas von konstantem  $\text{NO}$ -Gehalt und bei

\*) l. c., S. 300.

<sup>5)</sup> Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine Hydrolyse unter Nitrat- u.  $\text{NO}$ -Bildung; vgl. dazu A begg, Handb. anorg. Chem. III, 3, S. 145, 147.

<sup>6)</sup> V. C. Allison, W. L. Parker u. G. W. Jones, Techn. Paper 249 des Bureau of Mines 1921.

konstanter Reaktionsdauer ein Maximum bei 50% Sauerstoffzusatz, und erst später macht sich der Verdünnungseffekt des Sauerstoffs geltend, aber die für die Empfindlichkeit der Analyse allein maßgebende, im Gas-Sauer-

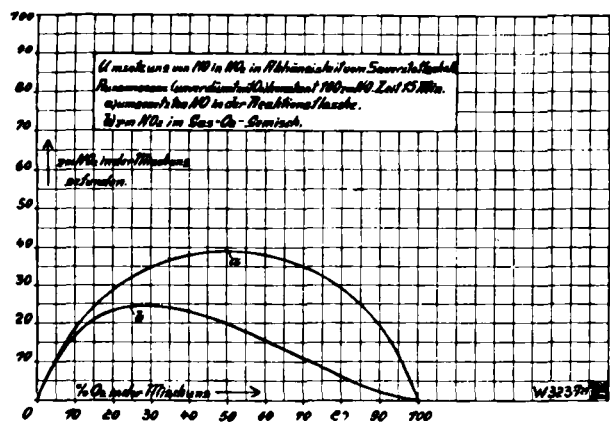


Abb. 3.

stoff-Gemisch zu erzielende  $\text{NO}_2$ -Konzentration bzw. die insgesamt in der Zeiteinheit gebildete  $\text{NO}_2$ -Menge durchläuft nach Kurve b ein flaches Maximum bei etwa 30%  $\text{O}_2$  im Gemisch. Das heißt mit anderen Worten, daß sich für die Analyse oberhalb 30%  $\text{O}_2$  der Verdünnungseffekt des Sauerstoffs stärker bemerkbar macht als die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Steigerung des Sauerstoff-Partialdruckes.

Die maximale Empfindlichkeit der Methode liegt also bei Sauerstoffgehalten des Gemisches zwischen 20 und 40%, und sie ist in diesem Gebiete praktisch unabhängig von dem Sauerstoffgehalt. Dabei ist natürlich immer vorausgesetzt, daß die Verweilzeit des Gemisches in der Reaktionsflasche konstant bleibt. (In dem durchgerechneten Beispiel 15 Minuten.) Arbeitet man in dem Gebiete zwischen 20 und 40%  $\text{O}_2$ , an Stelle von 50%  $\text{O}_2$ , so sind die Abszissenwerte der Korrekturkurve b in Abb. 2 um 0,1 zu vermehren. Mit der m-Phenylendiamin-Methode, die sich für den Betrieb gut eignet, konnten auf diese Weise  $\text{NO}$ -Gehalte zwischen 1 und 30 p. M. oder bis 0,003% im Koksofengase gefunden werden.

Zur Kontrolle der m-Phenylendiamin-Methode war eine direkte Absolutbestimmung des  $\text{NO}$ -Gehaltes im Koksofengas erwünscht. Als eine solche Methode kommt die Hydrierung des  $\text{NO}$  zu  $\text{NH}_3$  nach Sabatier und Senderens<sup>7)</sup> in Frage. Besonders geeignet ist Kupfer als Katalysator bei 200–280°. Peinlichste Entfernung von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$  und den hochsiedenden Gasbestandteilen, wie Pyridin usw., aus dem zu untersuchenden Gas ist Vorbedingung. Trotzdem läßt die Wirksamkeit des Katalysators infolge Verschwefelung durch organische Schwefelverbindungen rasch nach. Gerade diese Störungen aber haben zu einem neuen Verfahren zur Entfernung des Stickoxydes geführt, über das ich hoffe bei anderer Gelegenheit berichten zu können. Nach Überwindung mannigfacher Schwierigkeiten ist es mit dieser Methode durch Parallelbestimmungen gelungen, die Gültigkeit der bei viel höheren Konzentrationen ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der  $\text{NO}$ -Oxydation auch für die Bedingungen der Phenylendiaminmethode nachzuweisen, bzw. die berechnete Korrekturkurve Abb. 2 innerhalb der durch die Methoden bedingten Fehlergrenzen von 30–50% zu bestätigen, was angesichts der extrem niedrigen Stickoxydhalte als befriedigend angesehen werden kann und für die Praxis auch völlig ausreicht.

<sup>7)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 135, 278 [1902].

Nachdem einmal Bestimmungsmethoden für das  $\text{NO}$  zur Verfügung standen, war es auch leicht, die Herkunft des Stickoxydes im Koksofengas eindeutig klarzulegen. Die früheren Beobachtungen wurden bestätigt, daß die zur  $\text{NH}_3$ -Entfernung dienende und oft 0,5–5.10<sup>-3</sup> Gew.-%  $\text{NO}_2$  enthaltende Schwefelsäure des Handels nicht als Stickoxydquelle in Frage kommt. In allen bisher untersuchten Koksofengasen und auch bei völligem Ausschluß einer Einsaugung von Luft oder Rauchgas (Stickstoffgehalt von 3–6%) konnte bisher stets  $\text{NO}$  festgestellt werden, und zwar in Mindestkonzentrationen von 1–3 p. M. Diese  $\text{NO}$ -Menge scheint also im Sinne meiner früheren Hypothese in der Kokskammer durch Umsetzung von  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  entstanden zu sein.

Andererseits aber zeigte sich eine auffallend starke Abhängigkeit des  $\text{NO}$ -Gehaltes vom Grade der Saugung, so daß in extremen Fällen bis zu 30 p. M.  $\text{NO}$  festgestellt werden konnten. Dabei braucht jedoch nicht eine  $\text{NO}$ -Synthese aus etwa durch undichte Kammertüren eingesaugter Luft angenommen zu werden, vielmehr ist zweifellos in dem durch undichte Kammerwände eingesaugten Rauchgas die Quelle für das Stickoxyd zu suchen. In der Tat wurden in dem Rauchgas Stickoxydgehalte in der Größenordnung von einigen Zehnteln Vol.-% gefunden. Das steht in gutem Einklang mit den thermodynamisch berechneten Werten. Dient zur Ofenheizung z. B. Koksofengas<sup>8)</sup>, so berechnet sich bei Zugrundelegung einer Verbrennungstemperatur von 2100° C (Luftvorwärmung etwa 300° C) und unter Berücksichtigung der  $\text{CO}_2$ -Dissoziation<sup>9)</sup> bei Verbrennung ohne Luftüberschuß ein  $\text{NO}$ -Gehalt von 0,21%. Arbeitet man mit 10% Luftüberschuß, wobei eine Erniedrigung der Verbrennungstemperatur nicht angenommen wurde (vgl. Weise, l. c.), so ergibt sich eine Erhöhung des  $\text{NO}$ -Gehaltes auf 0,36%. Bei 30% Luftüberschuß (Verbr.-Temp. 2000° C) kommen wir zu 0,46%  $\text{NO}$ . Bei Beheizung mit Restgas, d. h. dem in der Gaszerlegung von Wasserstoff befreiten Koksofengase, werden die  $\text{NO}$ -Werte niedriger, doch hat hier der Luftüberschuß einen größeren Einfluß. Niedrigere  $\text{NO}$ -Gehalte ergeben sich bei Schwachgasbeheizung selbst bei starker Gas- und Luftvorwärmung. Außer der größtmöglichen Verringerung der Saugung sollte man also zwecks Erzielung eines möglichst  $\text{NO}$ -armen Koksofengases auch mit möglichst geringem Luftüberschuß bei der Beheizung arbeiten.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Gaszusammensetzung, die sich bei Mischung von einem Teil Rauchgas mit vier Teilen Koksofengas ergibt. Wir erkennen leicht in der Zusammensetzung des Mischgases eine Gaszusammensetzung wieder, wie sie bei starker Saugung tatsächlich häufig anzutreffen ist.

	daraus entstehendes		
	Koksofengas	Rauchgas	Mischgas
	%	%	%
$\text{CO}_2$ . . . .	1,5	9,8	3,2
Olefine . . . .	3	—	2,4
$\text{CO}$ . . . .	6	—	4,8
$\text{H}_2$ . . . .	57	—	45,6
$\text{CH}_4$ . . . .	26,5	—	21,2
$\text{N}_2$ . . . .	6	90,2	22,8

Legt man für die beiden Gase  $\text{NO}$ -Gehalte von 1 bzw. 1000 p. M. zugrunde, so ergibt sich der  $\text{NO}$ -Gehalt des Mischgases zu 200 p. M. So hohe  $\text{NO}$ -Gehalte konnten

<sup>8)</sup> 2%  $\text{CO}_2$ , 2% Olef., 6%  $\text{CO}$ , 50%  $\text{H}_2$ , 24%  $\text{CH}_4$ , 16%  $\text{N}_2$ .

<sup>9)</sup> Vgl. Haber u. J. E. Coates, Die Stickoxydbildung bei der Kohlenoxydverbrennung, Ztschr. physikal. Chem. 69, 337–386 [1909]; E. Weise, Gas- u. Wasserfach 1929, 73.

allerdings bisher noch nicht festgestellt werden, doch ist dabei zu berücksichtigen, daß die bisherigen Analysen erst nach der Kühlung und Teerscheidung erfolgten. Verschiedene Beobachtungen deuten aber darauf hin, daß schon dort ein großer Teil der Stickoxyde verlorengeht. Unter anderem sei schon heute die beobachtete Bildung der sogenannten Roussinschen Salze erwähnt, die durch Reaktion des NO mit FeS in Gegenwart von Alkalien entstehen. Über diese sehr interessanten Verbindungen hoffe ich bei anderer Gelegenheit berichten zu können.

#### Zusammenfassung.

In Fortsetzung der früheren Versuche ist es nunmehr gelungen, im Koksofengas direkt NO<sub>2</sub> nachzuweisen und zu bestimmen. Die Ausführung der colorimetrischen Methode mit m-Phenylendiamin wird beschrieben.

Neu festgestellt wurde NO im Koksofengas, das bei weitem den Hauptanteil der Stickoxyde ausmacht und, wie die Rechnung bestätigt, bei den in Frage kommen-

den minimalen Konzentrationen neben Sauerstoff überraschend lange Zeit im Koksofengas beständig ist. Nachweis und Bestimmung des Stickoxydes erfolgten nach teilweiser Umsetzung zu Stickstoffdioxid mittels zugemischten Sauerstoffs; dabei ist der Umsetzungsgrad aus der angewandten Sauerstoffkonzentration und der Reaktionsdauer berechenbar (Korrekturkurve), da die Gültigkeit der Bodensteinschen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auch für die minimalen NO-Konzentrationen erwiesen werden konnte und zwar durch Parallelbestimmungen des Stickoxydes als NH<sub>3</sub> nach Hydrierung über Kupfer.

Durch systematische Versuche wurde der Ursprung des NO-Gehaltes des Koksofengases in der meist vorhandenen Beimischung von Rauchgas gefunden, das bei zu starker Saugung in die Kokskammern gelangen kann und einige Zehntelprozent NO enthält.

Die Bildung von komplexen Eisensalzen aus NO, FeS und Alkalien (Roussinsche Salze) wurde im Kokereibetrieb beobachtet. [A. 90.]

## Zerlegung der Koksofengase und Ausnützung ihrer Einzelbestandteile.

Von J. BRONN, Ing.-Chem., Charlottenburg.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau am 24. Mai 1929.  
(Eingeg. 5. Juni 1929.)

**Inhalt:** Änderung der Zusammensetzung der Koksofengase mit fortschreitender Garung; durchschnittliche Zusammensetzung der Koksofengase und das Verhalten der Einzelbestandteile bei tiefen Temperaturen. Starke Streuung der Verflüssigungstemperaturen, hingegen sehr tiefe Erstarrungstemperaturen der einzelnen Gasarten; die mit der Lindschen Apparatur bis jetzt erreichten Ergebnisse in der Gewinnung der Einzelbestandteile. Bestrebungen, neben dem Wasserstoff (für die Ammoniaksynthese, Hydrierung, Fetthärtung) auch Äthylen und Methan ihren spezifischen Eigenschaften gemäß zu verwenden. (Polymerisation zu Ölen, Cracking; Verwendung als Triebstoff.)

Die bei der Verkokung der Steinkohle entweichenden Koksofengase ändern sich während der rund 20 Stunden dauernden Garungszeit fortwährend in ihrer Zusammensetzung. Im ersten Drittel der Garungszeit ist das entweichende Gas besonders reich an Kohlenwasserstoffen und nähert sich der Zusammensetzung der Schwelgase. Mit fortschreitender Garungszeit wird das Gas immer ärmer an Kohlenwasserstoffen und reicher an Wasserstoff.

Die Kurvenbilder nebst der Tabelle veranschaulichen die Änderung in der Zusammensetzung der Koksofengase, welche von zwei Kammern der gleichen Ofenbatterie entnommen wurden. Derartige Untersuchungen sind oft ausgeführt und auch wiederholt veröffentlicht worden. Leider fehlen in vielen Veröffentlichungen die Angaben über die Bauart, die Abmessungen und das Alter der Öfen, aus welchen die untersuchten Gase herrühren. Alle diese Momente beeinflussen jedoch die Verschiebung in der Zusammensetzung der Koksofengase recht erheblich: Je heißer der Ofen ist, und je enger die Kammern sind, um so größer dürfte das Herausbringen an Wasser-

stoff sein. Mit zunehmendem Alter des Ofens und bei stärkerer Absaugung der Gase steigt der Stickstoffgehalt stark an.

Die hier mitgeteilten Untersuchungen sind an Koksofengasen ausgeführt worden, welche einer neu erbauten Ofenbatterie der Firma Otto bei der Concordia-Bergbau A.-G. in Oberhausen fünf Monate nach

