

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>x</sub> nachzuweisen und zu bestimmen. Die Ausführung der colorimetrischen Methode mit m-Phenyldiamin 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 Stickstoffdioxyd mittels zugemischten Sauerstoffs; dabei ist der Umsetzungsgrad aus der angewandten Sauerstoffkonzentration und der Reaktionsdauer berechenbar (Korrekturkurve), da die Gültigkeit der Bodensteinischen 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 Zehntelpromzent 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.)

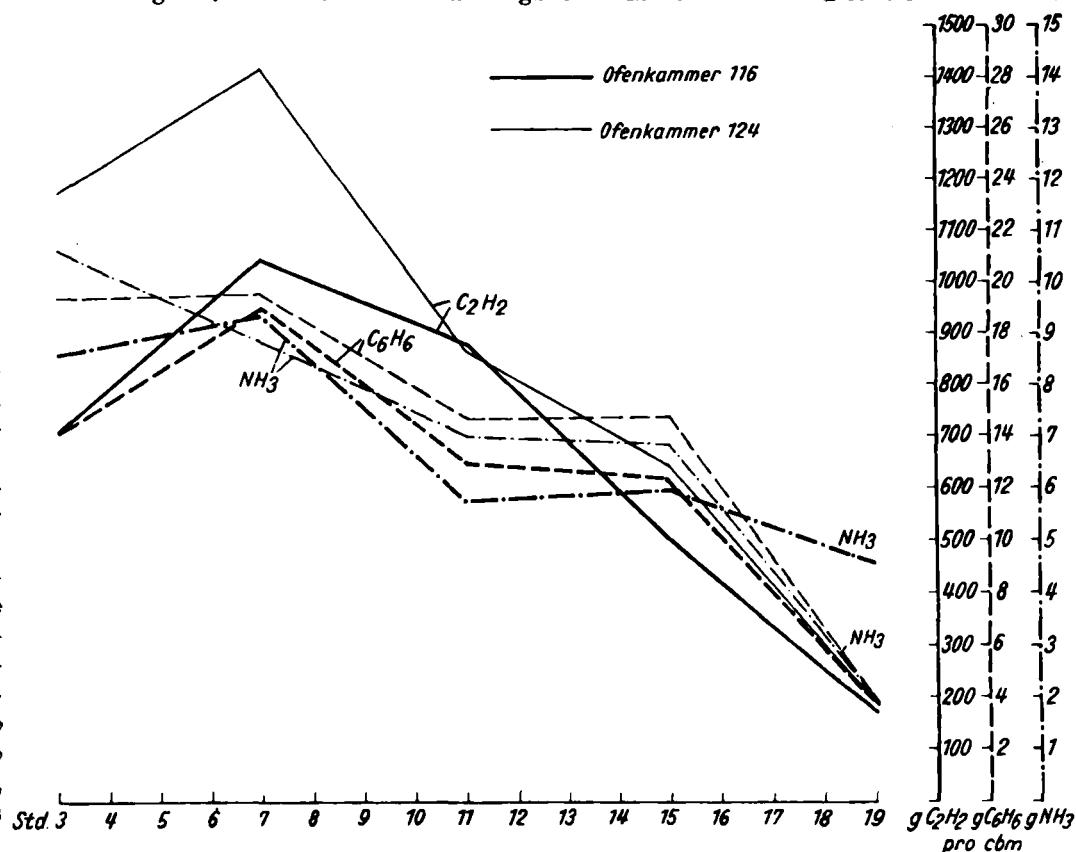
**Inhalt:** Änderung der Zusammensetzung der Koksofengase mit fortschreitender Garung; durchschnittliche Zusammensetzung der Koksofengase und das Verhalten der Einzelbestandteile bei tiefen Temperaturen. Starke Streuung der Verflüssigungstemperaturen, hingegen sehr tiefe Erstarrungstemperaturen der einzelnen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

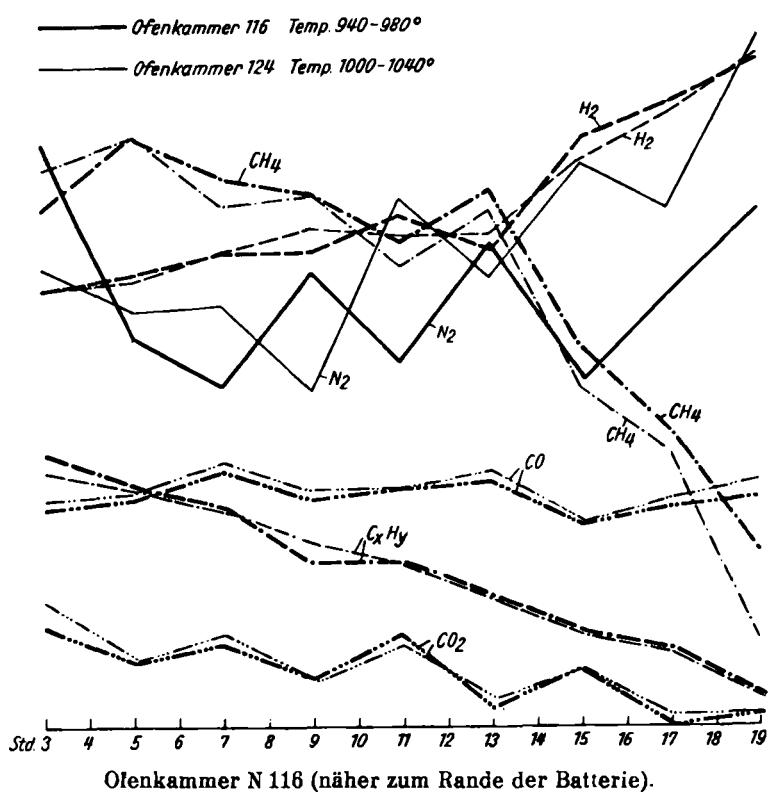
Die bei der Verkokung der Steinkohle entweichenden Koksofengase ändern sich während der rund 20 Stunden dauernden Garungszeit fortwährend in ihrer Zusammensetzung. Im ersten Drittel der Garungszeit ist das entweichende Gas besonders reich an Kohlenwasserstoffen und nähert sich der Zusammensetzung der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





Ofenkammer N 116 (näher zum Rande der Batterie).

Stunden nach Füllen	Gasanalyse in Vol. %									
	g NH <sub>3</sub> pro m <sup>3</sup>	g Benzol pro m <sup>3</sup>	g C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> pro m <sup>3</sup>	CO <sub>2</sub>	CxHy	O <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
3	8,65	14,2	0,071	2,2	3,0	0,6	4,8	28,6	48,0	12,8
5	—	—	—	1,4	2,6	0,2	5,0	32,6	49,6	8,6
7	9,4	19,2	0,105	1,8	2,4	0,6	5,6	30,2	51,9	7,5
9	—	—	—	1,0	1,8	0,4	5,0	29,3	52,0	10,5
11	5,77	13	0,088	2,0	1,8	0,2	5,2	26,6	56,2	8,0
13	—	—	—	0,4	1,4	0,2	5,4	29,6	52,4	10,6
15	6,0	12,4	0,050	1,2	1,0	0,4	4,4	21,0	64,5	7,5
17	—	—	—	0,0	0,8	0,2	4,8	16,3	68,4	9,5
19	4,6	3,8	0,017	0,2	0,3	0,3	5,0	9,4	73,4	11,4

Ofenkammer N 124 (mehr zur Mitte der Batterie)

3	10,7	19,5	0,118	2,8	2,8	0,6	5,0	30,7	48,0	10,1
5	—	—	—	1,4	2,6	0,4	5,2	32,5	48,8	9,1
7	8,9	19,7	0,142	2,0	2,4	0,6	5,8	28,8	51,1	9,3
9	—	—	—	1,0	2,0	0,4	5,2	29,2	54,8	7,4
11	7,0	14,7	0,087	1,8	1,8	0,4	5,2	25,4	53,8	11,6
13	—	—	—	0,6	1,4	0,4	5,6	28,2	53,9	9,9
15	6,8	14,7	0,064	1,2	1,0	0,4	4,4	18,6	62,0	12,4
17	—	—	—	0,2	0,8	0,2	5,0	15,0	67,4	11,4
19	2,0	3,9	0,019	0,2	0,3	0,3	5,4	4,6	74,1	15,1

Durchschnittsanalyse des Koksgases der ganzen Batterie:

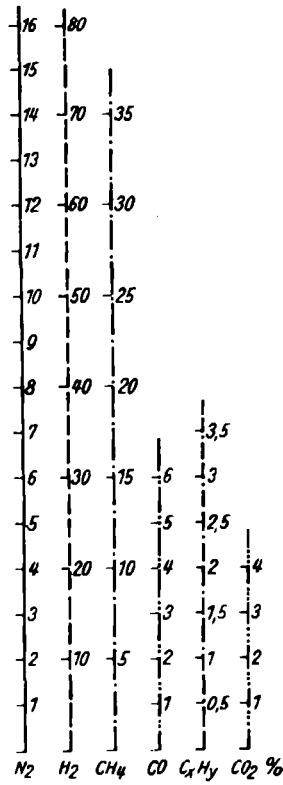
| 1,0 | 1,6 | 0,4 | 5,0 | 26,4 | 51,8 | 13,8

der Inbetriebsetzung entnommen wurden. Es sind Öfen mit Kammern von 420/480 mm l. W. und 2500 mm nutzbarer Höhe. Das Gewicht der Füllung betrug 8,2 t Steinkohle bei 12% Feuchtigkeit. Die Höchsttemperatur der Kammer 124, welche mehr nach der Mitte liegt, betrug 1000 bis 1040°, und die der Kammer 116, welche nahe am Ende der Batterie liegt, war um etwa 60° tiefer.

Mit der fortschreitenden Garung nehmen die Kohlenwasserstoffe fast bis zum völligen Verschwinden ab, der Kohlenoxydgehalt ändert sich kaum, und der Gehalt an Wasserstoff steigt auf das 1½fache.

Diese Untersuchung<sup>1)</sup> wurde nun auf den jeweiligen Gehalt der Koksofengase an Ammoniak, Rohbenzol und

<sup>1)</sup> Diese an der Koksofenbatterie selbst vorgenommenen Untersuchungen sind unter Leitung von Dr. Georg Fischer ausgeführt worden.



Acetylen ausgedehnt. Hierdurch sollte in erster Linie festgestellt werden, ob das Acetylen in den Koksofengasen primärer Natur ist, d. h., daß es direkt beim Destillieren bzw. beim Schwellen entsteht, oder ob es erst sekundär auftritt, etwa durch pyrogene Zersetzung von Benzolen und Teernebeln. Im ersten Falle müßte der Acetylengehalt ähnlich wie bei den übrigen Kohlenwasserstoffen mit der Garungsdauer abnehmen, im anderen Falle müßte es mit der Garungsdauer infolge des Ansteigens der Temperatur in der Kokskammer zunehmen.

Die Messungen ergaben, daß der Acetylengehalt in der ersten Hälfte der Garungszeit am höchsten ist; er fällt gegen Ende der Garung auf etwa ein Sechstel.

Der Stickstoffgehalt zeigt ein gewisses Ansteigen, aber es muß dahingestellt bleiben, ob der höhere Stickstoffgehalt aus der Kohle herrührt oder etwa aus den mitangesaugten Rauchgasen. Da die Gase aus den Kokskammern dauernd abgesaugt werden, und da die Kohle mit fortschreitender Verkokung immer weniger Gas hergibt, so tritt die Saugwirkung der Pumpen gegen das Ende der Garungszeit viel stärker hervor.

Da auch die besten Koksofenbatterien nicht ewig jung bleiben, so soll hier als Grundlage für die weiteren Betrachtungen ein Koksgas gewählt werden, wie es gewöhnlich aus etwa drei Jahre alten Öfen erhalten wird.

In Deutschland, Belgien und Frankreich ist es die allgemeine Regel, und in den angelsächsischen Ländern ist es bereits ebenfalls üblich geworden, den Koksofengasen in den Nebenproduktengewinnungsanlagen die wertvollsten Bestandteile, also den Teer, Ammoniak und Benzol, zu entziehen. Nicht so allgemein verbreitet ist leider die Schwefelreinigung, trotzdem jetzt die Entschwefelung der Gase erheblich vervollkommen ist\*). Würde man überall auch den Schwefel gewinnen, so könnte mit diesem Schwefel der gesamte Bedarf der Kokereien an Schwefelsäure zur Bindung ihres Zechenammoniaks gedeckt werden.

Die Tabelle 1 veranschaulicht auf der rechten Seite die in der Nebenproduktengewinnungsanlage gewinnbaren Erzeugnisse und auf der linken Seite die Zusammensetzung des nach der Nebenproduktengewinnung verbleibenden Gases. Die hier mitgeteilte Gaszusammensetzung wird bei manchen der Kollegen Kopfschütteln hervorrufen: Bekanntlich wird der Stickstoff durch die Differenz bestimmt; statt nun, wie üblich, den Gehalt an Stickstoff im m<sup>3</sup> Gas entsprechend der Gesamtdifferenz, im vorliegenden Falle also mit 122,2 l, zu bewerten, wird dieser hier nur mit 120 l bewertet und die Analyse mit der Summe 997,8 statt, wie es sich gehört, mit 1000 abgeschlossen. Damit soll lediglich angedeutet werden, daß eine vollständige Analyse bis jetzt kaum jemals durchgeführt worden ist. Theoretisch betrachtet, müssen von allen Bestandteilen der abgeschiedenen Nebenprodukte,

\* Vgl. die Arbeit von Lorenzen, S. 768.

Tabelle 1.

Liter	Heizwert (WE)			Auf 1 m <sup>3</sup> Koksofengas entfällt bei der Nebenproduktengewinnung an kondensierbaren und auswaschbaren Bestandteilen
	je m <sup>3</sup>	im m <sup>3</sup> Koksofengas	in vH	
485	Wasserdampf	3052	1480	31
240	Methan	9527	2290	48
120	Stickstoff	—	—	
70	Kohlenoxyd	3034	212	Gaswasser
20	Kohlendioxyd	—	—	(trockene Kokskohle) 150 g
20	Wasserdampf	—	—	Gaswasser (Kokskohle m. 10 vH Wasser) 450 "
11	Athylen	14903	164	Teer 70 "
11	Propylen und Homologen	23500	258	Rohbenzol 25 "
10	Athan und Homologen	16000	160	Ammoniak (NH <sub>3</sub> ) 10 "
10	Sauerstoff	—	—	Schwefel (gebunden) 10 "
0,5	Benzoldampf	34423	172	Naphthalin 1 "
0,3	Acetylen	13832	41	Cyanwasserstoff 1 "
997,8		4777		
		WE/m <sup>3</sup>		
Außerdem: Ammoniak, Naphthalin, Cyclopentadien, Diacetylen, Stickstoffoxyde u. a. m.				

und so auch des Teers, Spuren sich auch im Koksofengas auffinden. Mit Bestimmtheit konnte es hinsichtlich des Naphthalins, Cyclopentadiens, Diacetylen<sup>2)</sup>, der Stickoxyde u. a. m. nachgewiesen werden.

Alle solche in Spuren mit den bisherigen Methoden der Gasanalyse kaum nachweisbaren Bestandteile erwiesen sich bei der weiteren Verarbeitung der Koksofengase bei tieferen Temperaturen von recht erheblicher Bedeutung. Ein kleines Rechenexempel besagt hier mehr als lange Erörterungen. Die jetzt meist üblichen Zerlegungsapparate für Koksofengas sind zur Behandlung von 5000 m<sup>3</sup> Gas pro Stunde eingerichtet, so daß ein solcher Apparat in 24 Stunden 120 000 m<sup>3</sup> Gas zerlegt. Enthält das Gas beispielsweise auch nur 0,001%, d. h. pro m<sup>3</sup> Gas nur 10 cm<sup>3</sup> eines leicht kondensierbaren Bestandteiles, so macht dies bei der innerhalb 24 Stunden verarbeiteten Gasmenge nicht weniger als 1200 l dieses gasförmigen Bestandteiles aus, was bei Polymeren des Acetylen 3 kg bedeutet. Ausscheidungen in solchen Mengen, wenn sie nicht verhütet werden, würden die Zerlegungsapparate schon nach dem ersten Betriebstage verstopfen.

Es hat sich überhaupt herausgestellt, daß die Gas-trennung vermittels Verflüssigung hinsichtlich der Gasanalyse sich wie ein Mikroskop verhält, mit dem Unterschiede allerdings, daß das Mikroskop die darin betrachteten Objekte nur scheinbar vergrößert, wohingegen die Gaszerlegung, welche im Vergleich zur Gasanalyse mit billionenfachen Mengen arbeitet, die einzelnen Gasbestandteile in ihren wahren Mengen und in handgreiflicher Form aufweist.

Wie die Tabelle 2 zeigt, bestehen die Koksofengase aus etwa 50% Wasserstoff, dem 31% des Heizwertes zukommt, aus 24% Methan mit 48% des Heizwertes und aus etwa 4% anderer Kohlenwasserstoffe nebst 7% Kohlenoxyd, auf welche 21% des Heizwertes entfallen. Hieraus ist zu ersehen, daß, wenn man den Koksofengasen den Wasserstoff entzieht, ein Gas übrig-

<sup>2)</sup> P. Schuftan hat hierüber und insbesondere über die Wege, die ihn zur Auffindung von Diacetylen in den Koksofengasen geführt haben, in der Sitzung der Fachgruppe für Brennstoffe und Mineralöle in Dresden 1928 ausführlich berichtet. Vgl. „Jahrbuch für Chemie und Technik der Brennstoffe und Mineralöle“, I. Band, 1928.

bleibt, das einen viel höheren Heizwert je cm<sup>3</sup> als das ursprüngliche Koksofengas aufweist, und zwar etwa 6500 W.E. gegen 4500 W.E. Durch Entziehung des Wasserstoffs wird den Koksofengasen nur ein Drittel ihres Heizwertes entzogen. Da zur Beheizung der Koksofenkammern nicht mehr als die Hälfte der Koksofengase nötig sind, so verbleibt auch nach Entziehung des Wasserstoffs genügend Heizgas übrig, außerdem lassen sich die Koksofenbatterien bekanntlich auch mit armen Generatorgasen beheizen. Dies zur Beruhigung der Kokereileiter.

Die Koksofengase stellen ein mechanisches Gemisch verschiedener Gasarten dar. Betrachtet man die in der Tabelle 2 eingetragenen physikalischen Eigenschaften

Tabelle 2.

Gehalt im Koksofengas in vH	Partialdruck in Atm.	Atmosphärendruck	Verflüssigung- bzw. Siedetemperatur des 100%igen Gases bei:			Gefrierpunkt reiner Gase	Kritische Temperatur in °C	Kritischer Druck in Atm.
			Jeweiliger Partialdruck	zehnachem Partialdruck (Koksofengas bei 10 Atm.)				
50	0,5	Wasserstoff	-252,7	-255	246	-259,1	-24°	12,80
13,5	0,135	Stickstoff	-195,8	-209	193	-210	-147	33,46
7,5	0,075	Kohlenoxyd	-189,1	-213	195	-207	-138,7	49,71
0,8	0,08	Sauerstoff	-182,99	-212	202	-248,6	-118,7	49,71
25	0,25	Methan	-161,5	-176	150	-184	-82,5	45,7
1	0,01	Athylen	-103,5	-155	138	-169,4	+9,5	50,7
0,5	0,005	Athan	-89,2	-150	133	-172,1	+34,5	50
0,03	0,0003	Acetylen	-83,9	-	-	-81,8	+35,9	61,6
1	0,01	Propylen	-47,7	-120	90	-	+95,6	45
0,5	0,005	Propan	-44	-123	103	-189,9	+102	48,5
		Butan(norm.)	-0,6	-93	73	-135	+150,8	37,5

der einzelnen Komponenten der Koksofengase, so fällt es auf, daß die Verflüssigungstemperaturen sämtlicher Komponenten sich in drei Gruppen einteilen lassen.

Die Kohlenwasserstoffe mit zwei und mehr Kohlenstoffatomen verflüssigen sich spätestens bei -103°. Dann folgt ein Abstand von nahezu 60°, und zwischen -161 und -191° liegen die Verflüssigungstemperaturen von Methan, Kohlenoxyd und Stickstoff. In einem Abstand von weiteren 60° liegt die Verflüssigungstemperatur des Wasserstoffs (-252°), welch letztere für die Technik vorerst so gut wie unerreichbar ist. Auch war anzunehmen, daß, wenn das Herunterkühlen stufenweise vorgenommen wird, die Kondensation der Einzelbestandteile fraktionsweise vor sich geht. Es winkte daher die Möglichkeit, bei einem derartigen Verflüssigungsfraktionieren auch Methan und insbesondere Athylen, nach welchem sich die Chemiker seit einem Jahrhundert sehnten, für sich zu gewinnen.

Der Grundgedanke der neuen Verarbeitung der Koksofengase besteht nun darin, die Koksofengase überhaupt in ihre einzelnen Komponenten zu zerlegen und diese getrennt zu verwerten. Hierzu müssen die Koksofengase so tief heruntergekühlt werden, daß sämtliche Bestandteile außer Wasserstoff und gegebenenfalls Stickstoff sich verflüssigen und der Wasserstoff allein bzw. zusammen mit Stickstoff gasförmig bleibt.

Die ersten<sup>3)</sup> Versuche fanden in Apparaten nach Abb. 1 statt. Schon dieser Apparat weist die wesentlichen Elemente der späteren großen Apparate auf, und da er übersichtlicher als ein großer Apparat ist, soll etwas näher darauf eingegangen werden: Das Koksofengas, welches aus der Nebenproduktengewinnung kam, strömte von rechts zuerst durch Kalilauge, darauf

<sup>3)</sup> Näheres hierüber vgl. Ztschr. kompr. flüss. Gase 25, Heft 5, 7 und 8.

hin durch Natronkalk, wodurch die Kohlensäure und auch der Wasserdampf absorbiert wurden. In der darauffolgenden Rohrschlange, welche durch ein Gemisch von Kohlensäure und Schnee auf etwa  $-70^\circ$  heruntergekühlt war, fand noch die Abscheidung des Benzols in langen Kristallnadeln statt, woraufhin das Gas durch eine Rohrschlange nebst Abscheider, welche beide

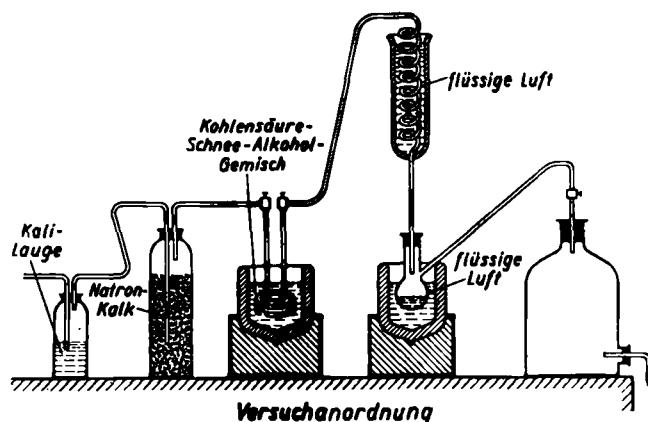


Abb. 1.

von flüssiger Luft umspült waren, geleitet wurde. Die sich im Abscheider sammelnde Flüssigkeit ergab nach dem Verdampfen 82,5% Methan und 14,5% schwere Kohlenwasserstoffe (hauptsächlich Äthylen). Trotzdem die abgeschiedene Flüssigkeit etwa  $-180^\circ$  kalt war, enthielt der nicht kondensierte Teil das Gases neben Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd noch etwa 12% Methan und sogar 0,3% Äthylen. Durch Einschaltung eines zweiten Abscheidens, der ebenfalls in flüssige Luft eingetaucht war, ließ sich eine Methanflüssigkeit gewinnen, welche nun äthylenärmer war; aber auch dann noch enthielt das unkondensierte Gas 12 bis 17% Methan, trotzdem die Verflüssigungstemperatur des Methans mit Sicherheit unterschritten war. Für den Physiker ist diese Erscheinung eine Selbstverständlichkeit. Die sogenannten Verflüssigungs- oder Siedetemperaturen beziehen sich stets auf einzelne chemische Individuen, also z. B. auf Wasserstoff allein oder auf reines Methan oder reines Äthylen usw., und zwar in der Annahme, daß dieselben dem Atmosphärendruck ausgesetzt sind. Anders verhält es sich mit Gasgemischen. Wohl ist das Gasgemisch, im vorliegenden Falle also das Koksofengas, dem Atmosphärendruck ausgesetzt. Dieser Atmosphärendruck verteilt sich jedoch auf die Gesamtheit der Komponenten; an jede einzelne Komponente entfällt nur ein Teil des Atmosphärendruckes, der sogenannte Partialdruck, welcher dem prozentualen Gehalte des Einzelgases in dem Gasgemisch entspricht, wie dies aus der Spalte 2 der Tabelle 2 zu ersehen ist.

Jede einzelne Gaskomponente befindet sich daher unter einem partiellen Vakuum, und der Größe des Vakuums entsprechend wird auch die Siede- bzw. Verflüssigungstemperatur erniedrigt. Von welchem Einfluß dies ist, ersieht man beim Vergleich der in den Spalten 4 und 5 der Tabelle 2 angegebenen Werte über die Verflüssigungstemperatur bei Atmosphärendruck der reinen Einzelkomponenten einerseits und derselben Komponenten im Koksofengasgemisch bei dem dort herrschenden Partialdruck andererseits. So verflüssigt sich Methan für sich allein bei  $-161^\circ$ . In den Koksofengasen, in welchen das Methan einen Partialdruck von 0,25 at aufweist, beträgt die Verflüssigungstemperatur  $-176^\circ$ . Zumeist tritt dieser Unterschied um so stärker

auf, je geringer der prozentuale Gehalt und somit der Partialdruck der betreffenden Gaskomponente ist.

Das in Mengen bis zu 1% in Koksofengasen vorkommende Propylen weist die Verflüssigungstemperatur von  $-120^\circ$  gegenüber dem reinen Propylen mit  $-47,7^\circ$  auf<sup>4)</sup>. Man kann diesem entgegenwirken, indem man die Behandlung der Gasgemische nicht bei gewöhnlichem, sondern bei erhöhtem Druck vornimmt. Wird das Koksofengas, wie es jetzt zumeist der Fall ist, beispielsweise auf 10 at komprimiert, so erhöhen sich auch die Partialdrücke um das Zehnfache. Hierbei findet eine Erhöhung der Verflüssigungstemperaturen statt, so z. B. zeigt das sich verflüssigende Methan dann eine Temperatur von  $-150^\circ$ .

Mit der eintretenden Verflüssigung der Komponente z. B. des Methans wird der Gehalt des verbleibenden Gasgemischteiles an dieser Komponente natürlich kleiner und deren Partialdruck dementsprechend geringer, so daß die Verflüssigung dieses Anteils der Komponente noch tiefere Temperaturen verlangt. Dies ist der Grund, weshalb selbst bei Anwendung der flüssigen Luft von  $-185^\circ$  als Kühlmittel das entweichende Gasgemisch noch immer etwas Methan enthielt. Um eine weitergehende Abscheidung der einzelnen Komponenten zu erzielen, muß man also entweder noch viel tiefere Temperaturen oder erhöhte Drücke anwenden. Neben verschiedenen anderen Erwägungen ist dies mit ein Grund, weshalb die Kühltechnik vorzieht, mit komprimierten Gasen zu arbeiten.

Da über die Verwendungsmöglichkeit und Absatzfähigkeit des Wasserstoffs kein Zweifel bestand, wurde bei der zuerst 1921 in Betrieb genommenen Anlage das Hauptgewicht auf die Abscheidung des Methans und außerdem einer äthylenreichen Fraktion gelegt. Überraschenderweise arbeitete schon der erste von der Firma Linde gebaute und bei der Concordia-Bergbau A.-G. aufgestellte Apparat befriedigend, und die so überaus befürchteten Störungen blieben aus. Einige Zeit darauf wurde dieser Apparat durch einen vollständigeren ersetzt, in welchem auch der Wasserstoff in einer Reinheit von 98—99% abgeschieden wird. Die Tiefkühlung der Koksgase wird bei diesen wie auch bei den viel größeren späteren Apparaten vermittels eines Kältebades bewirkt, und diese indirekte Kühlung ist auch bis jetzt beibehalten worden.

Als Kälteflüssigkeit wird der flüssige Stickstoff benutzt, welcher einen um  $12^\circ$  tieferen Siedepunkt als verflüssigte Luft hat und außerdem aus Sicherheitsgründen unbedingt vorzuziehen ist. Infolgedessen muß die Zerlegung der Koksofengase mit einem Lufttrennungsapparat gekoppelt werden. Bei den ersten Anlagen wurde in den üblichen Linde'schen Lufttrennungsapparaten flüssiger Stickstoff erzeugt und dieser durch eine sehr kurze, gut isolierte Rohrleitung in den dicht daneben stehenden Lufttrennungsapparat übergeführt. Später ging Linde dazu über, den im Lufttrennungsapparat gasförmig gewonnenen Stickstoff auf hohen Druck zu komprimieren und diesen auf etwa 200 at komprimierten Stickstoff innerhalb des Koksgastrennungsapparates selbst durch teilweise Entspannung zur Verflüssigung zu bringen. Auf diese Weise wird das nötige Kältebad innerhalb des Gastrennungsappa-

<sup>4)</sup> Diese Art der Betrachtung der bei Tiefkühlung der Koksofengase sich abspielenden Vorgänge dürfte nach Ansicht des Verf. insbesondere angesichts des Umstandes, daß es sich hier mindestens um ein Fünf-Stoff-System handelt, für die meisten Fachgenossen mehr bieten als die Betrachtung der in der Diskussion erwähnten sogen. Balyischen (alias Linde'schen) Kurven.

rates selbst erzeugt. Das Koksofengas, welches nun in den Zerlegungsapparat gelangt, darf gar keinen Wasserdampf und gar keine Kohlensäure mehr aufweisen, und als erste Bedingung für die Behandlung von Gasen bei tiefen Temperaturen gilt daher die vorherige Entfernung dieser Bestandteile. Insbesondere das Kohlendioxyd, welches bei gewöhnlichem Atmosphärendruck bei etwa  $-80^\circ$  festen Schnee bildet, würde die Apparatur sehr schnell zersetzen. In der Regel enthält das Koksofengas gegen 2% Kohlendioxyd, und es würde zu kostspielig sein, das ganze Kohlendioxyd auf chemischem Wege, beispielsweise durch Ätznatron, zu binden, selbst wenn man das Natron durch Kaustifizieren mit Ätzkalk immer von neuem gewinnen wollte. Die Entfernung des Kohlendioxyds geschieht vielmehr durch Auswaschen des Gases mit Wasser, und zwar unter dem gleichen Druck, unter welchem das Gas im Trennungsapparat behandelt wird; zumeist beträgt dieser Druck gegen 12 at. Da die Aufnahmefähigkeit des Wassers für Kohlensäure ungefähr proportional dem Drucke steigt, so kommt man bei dieser Anordnung mit etwa 10 m<sup>3</sup> Wasser auf 100 m<sup>3</sup> Gas aus. Dies würde ungeheure Wassermengen ergeben, glücklicherweise aber läßt sich das Wasser durch die Entlüftung regenerieren und immer von neuem verwenden. Man kann auf diese Weise die Kohlensäure bis auf etwa 0,1 bis 0,2% entfernen. Diese letzten Reste der Kohlensäure werden nun durch Natronlauge aufgenommen, und die entstehende Sodalösung wird durch Kaustifizierung regeneriert. Das Wasser verläßt den Kohlensäurewaschturm mit dem vollen Gasdruck, beispielsweise von 12 at. Dies entspricht einem Wasserfall von 120 m Höhe. Man läßt daher das Wasser nicht frei auslaufen, sondern leitet es in eine Hochdruckwasserturbine, und auf diese Weise wird die zum Speisen des Waschturms mit Wasser unter Druck benötigte Kraft etwa zu zwei Dritteln wieder gewonnen.

Die Abb. 2 zeigt den Wasserturm und das auf einer gemeinsamen Welle montierte Aggregat, bestehend aus der Zentrifugalspeisepumpe, Wasserturbine und dem Transmissionsantrieb in der Anlage bei der Concordia Bergbau A.-G. (bei größeren Aggregaten wird Motorantrieb benutzt). Nur bei der Inbetriebsetzung hat der Motor die gesamte Energie zum Komprimieren des Wassers auf 12 at zu liefern. Sobald der Betrieb eingesetzt hat, fließt das Wasser in die Turbine und entlastet somit den Antrieb.

Aus dem Wasserturm zieht das Gas durch Behälter mit Ätznatronlauge und von dort durch eine Reihe von Vorkühlern, wo es im Gegenstrom zu den aus den Trennungsapparaten abziehenden Einzelgasen vorgekühlt wird. Mit dem fortschreitenden Sinken der Temperatur kondensiert sich der im Koksofengas enthaltene Wasserdampf, mitunter auch etwas Benzol, falls die Nebenproduktengewinnung das Gas nicht genügend entbenzolt hat.

Das Gas tritt nun mit der Temperatur von 30 bis 50° unter Null in den eigentlichen Trennungsapparat. Hier

wird das Koksofengas in den sogenannten Gegenströmen, welche aus Bündeln enger Rohre bestehen, den bereits getrennten Gasen und immer tiefer werden den Temperaturen entgegengeführt. An geeigneten Stellen dieser Gegenströme sind eine Art „Säcke“ oder Abscheider (kesselartige Behälter) angebracht, wo sich die kondensierenden Flüssigkeiten sammeln. Erst nachdem die zumeist in drei Fraktionen kondensierten Kohlenwasserstoffgase (Butan, Propan, Propylen, Äthan, Äthylen und Methan) so gut wie völlig abgeschieden worden sind und nur Wasserstoff, Stickstoff und ein Teil des Kohlenoxyds unkondensiert zurückbleiben (ein erheblicher Teil des Kohlenoxyds wird in den kondensierten Kohlenwasserstoffen gelöst zurückgehalten), gelangt dieses Gasgemisch in diejenigen Apparateile, welche von flüssigem Stickstoff von außen umspült werden. Die Temperatur des siedenden Stickstoffs beträgt  $-196^\circ$ . Auch wenn man berücksichtigt, daß der Stickstoff im beispielsweise auf 10 at komprimierten Koksofengas einen Partialdruck von etwa 1½ at (je nach dem Stickstoffgehalt der Koksofengase) hat, so ist das Temperaturgefälle von vielleicht 2 bis 3° zwischen dem Kühlbad und dem zu kondensierenden Stickstoff doch gar zu gering. Um dieses Temperaturgefälle und gleichzeitig damit auch die Wirkung des Kühlbades zu erhöhen, läßt man den Stickstoff im Kühlbad nicht frei, sondern unter hohem Vakuum verdampfen, wobei die Temperatur des Kühlbades nahezu auf den Gefrierpunkt des Stickstoffs, also etwa  $-209^\circ$  sinkt. Hierbei kondensiert sich so gut wie der ganze in den Koksofengasen enthalten gewesene Stickstoff und erst reicht der Rest des Kohlenoxyds, und der entweichende Wasserstoff weist einen Reinheitsgrad von 98 bis 99% auf.

Dieser Wasserstoff mit dem fast vollen ursprünglichen Kompressionsdruck von etwa 10 at wird direkt nach den Abfüllkompressoren geleitet, welche den Wasserstoff von 10 auf 150 at in Stahlflaschen komprimieren. Im Gegensatz zu dem elektrolytisch hergestellten oder aus Wassergas gewonnenen Wasserstoff enthält dieser hochkomprimierte, absolut schwefelfreie Wasserstoff auch gar keinen Wasserdampf. Dies ist bei der Benutzung des Wasserstoffs für Autogenzwecke von erheblicher Bedeutung, da mit Wasserdampf gesättigter Wasserstoff weniger heiße Schweißflamme erzeugt. Auch sonst bricht sich die Einsicht Bahn, daß für die autogene Metallbearbeitung der Wasserdampf der benutzten Gase von viel erheblicherem Einfluß ist als der Umstand, ob der benutzte Sauerstoff 99 oder 99,5%ig ist, worüber man sich eine Zeitlang heftig gestritten hat.

Die in den Abscheidern unter Druck sich sammelnden Kohlenwasserstoff-Flüssigkeiten werden nun in eine Art von Rektifikationssäulen aufgegeben und dort entspannt. Wird z. B. eine bei etwa  $-150^\circ$  bei 12 at Druck entstehende Flüssigkeit, welche sich aus Methan und Äthylen zusammensetzt, in der Rektifikationssäule entspannt, so entweicht das sich schwerer verflüssigende Methan gasförmig, und eine äthylenreichere Flüssigkeit rieselt durch die Kolonne herunter. Um diese Flüssigkeit möglichst von Methan zu befreien, wird sie am Boden sogar etwas „erwärm“t, indem man durch ein in dieser Flüssigkeit liegendes Schlangenrohr beispielsweise auf  $-100^\circ$  vorgekühltes Koksofengas strömen läßt. Wie daraus ersichtlich, kann selbst ein Gas, welches die Temperatur von  $-100^\circ$  hat, sogar als „Heizgas“ für Verdampfungszwecke benutzt werden.

Die Abb. 3 veranschaulicht die gegenseitige Anordnung und auch die Größe des Luftprennungsapparates



Abb. 2.

und von dort durch eine Reihe von Vorkühlern, wo es im Gegenstrom zu den aus den Trennungsapparaten abziehenden Einzelgasen vorgekühlt wird. Mit dem fortschreitenden Sinken der Temperatur kondensiert sich der im Koksofengas enthaltene Wasserdampf, mitunter auch etwas Benzol, falls die Nebenproduktengewinnung das Gas nicht genügend entbenzolt hat.

Das Gas tritt nun mit der Temperatur von 30 bis 50° unter Null in den eigentlichen Trennungsapparat. Hier

und des Gastrennungsapparates. Der Betrieb und die Überwachung der Gastrennungsapparate geschieht wie bei solchen der Lufttrennung mittels von Steuern und unter Beobachtung von Manometern und Flüssigkeitsstandanzeigern. Durch diese Steuerräder werden die Ventile zwischen den einzelnen Gegenströmen, Abscheidern, Rektifikationskolonnen und den sogenannten Heizschlangen reguliert, und zwar auf Grund der Angaben der Manometer und der Flüssigkeitsstandanzeiger.

Die hier veranschaulichte Anlage der Concordia Bergbau-A.-G. in Oberhausen ist nicht nur ein Produktionsbetrieb, sondern zugleich auch ein Studienbetrieb. Aus diesem Grunde ist der Apparat mit sehr vielen Thermoelementen versehen, so daß man

während des Betriebes ein genaues Bild über die Temperatur jedes einzelnen Punktes des Apparates bekommt. Nach diesem Vorbild ist auch die Anlage zur Wasserstoffgewinnung für die neue im Bau befindliche Berginisierungsanlage, in welcher vorläufig 30 000 t Steinkohle jährlich behandelt werden sollen, errichtet.

Bei der Gewinnung von Wasserstoff für die Ammoniaksynthese ist die technische Aufgabe eine etwas andere. Zur Ammoniaksynthese wird außerordentlich reiner Wasserstoff, der möglichst überhaupt kein Kohlenoxyd aufweist, benötigt. Andererseits wird für die Ammoniaksynthese der Wasserstoff, mit einem Drittel seines Volumens an Stickstoff vermischt, der Hochdruckkatalyse unterworfen. Da das Koksofengas erhebliche Mengen Stickstoff mitführt, so braucht daher dieser Stickstoff nicht erst vom Wasserstoff getrennt zu werden, wie es in der vorher beschriebenen Anlage der Fall ist. In der Regel enthält das Koksofengas gegen 10% Stickstoff, und ungefähr ebensoviel muß aus der Luft gewonnen und dem Wasserstoff zugesetzt werden.

Diese zweifache Aufgabe der so gut wie absoluten Entfernung des Kohlenoxyds und der genauen Dosierung des benötigten Stickstoffs zu lösen, ist der Firma Linde in glänzender Weise durch folgende Anordnung gelungen: Das ungefähr auf die Temperatur des siedenden Stickstoffs abgekühlte komprimierte Koksofengas, aus welchem alle Kohlenwasserstoffe und auch ein Teil des Kohlenoxyds ausgefallen sind, und das nunmehr aus Wasserstoff, Stickstoff und wenigen Prozent Kohlenoxyd besteht, wird in eine innerhalb des Trennungsapparates befindliche Waschkolonne von unten eingeführt. Diese Waschkolonne enthält in ihrem oberen Teil eine Brause, welche mit flüssigem Stickstoff beschickt wird. Das Gas wird also mit dem flüssigen Stickstoff förmlich gewaschen, wobei das Kohlenoxyd quantitativ niedergeschlagen und zum Teil auch in flüssigem Stickstoff gelöst wird und so in flüssigem Zustande diese Waschkolonne verläßt. Durch Regulierung der aufzugebenden Menge flüssigen Stickstoffs läßt sich auch das gegenseitige Verhältnis zwischen dem entweichenden Wasserstoff und Stickstoff so regulieren, daß es, genau den Anforderun-



Abb. 3.

gen der Synthese entsprechend, 3 : 1 aufweist. Diese letzte Regulierung geschieht beinahe auf eine halb-automatische Weise, indem das entweichende katalysenfertige Gemisch einen Dichteauszeiger betätigt, welcher direkt den Prozentgehalt des Stickstoffs im Wasserstoff anzeigt. Der Steuermann hat nur das betreffende Ventil so zu regulieren, daß der Zeiger dieser Vorrichtung auf etwa 24 bis 25% Stickstoff hinweist.

Die ganze Fabrikation des Wasserstoffs und der anderen damit zusammenhängenden Gase ist vollständig mechanisiert, und die gesamte Beförderung der Rohstoffe wie Fertigprodukte geht ausschließlich mittels Kompressoren, Pumpen und Rohrleitungen vor sich. Der Bedarf an Personal ist daher außerordentlich gering, und die Bedienungsmannschaft hat lediglich den Trennungsapparat zu überwachen und für die Instandhaltung und Schmierung der Kompressoren und Pumpen zu sorgen.

Der Betrieb dieser Anlagen ist ununterbrochen und wird nach Möglichkeit auch an Sonn- und Feiertagen nicht abgestellt. Jede Außerbetriebsetzung bedeutet einen erheblichen Verlust an der in den Apparaten aufgespeicherten Kälte, und die Rentabilität des Betriebes könnte durch öfteres Außerbetriebsetzen stark leiden.

Bei den großen Einheiten, welche sich bis jetzt am besten bewährt haben, und von denen jede 5000 m<sup>3</sup> Koksofengas pro Stunde zerlegt, wobei gegen 3000 m<sup>3</sup> katalysenfertiges Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch gewonnen wird, werden die Apparate gewöhnlich jede drei Wochen außer Betrieb gesetzt. Dies hat sich als nötig herausgestellt, weil es sich bis jetzt doch nicht vermeiden ließ, daß, nachdem durch den Apparat in den drei Wochen gegen 2,5 Millionen m<sup>3</sup> Koksofengas durchgejagt worden sind, in den engen Rohrbündeln der Gegenströme sich Abscheidungen (Verkrustungen) gebildet haben, welche dem Durchfluß des Gases hinderlich sind und vor allem die gute Wärmeübertragung stören. Der nach drei Wochen Betriebsdauer stillgesetzte Apparat wird daher „aufgetaut“, indem man irgendein vorgewärmtes Gas durchleitet, wobei die aufgetauten Verkrustungen sei es als Gas weggeführt, sei es als Flüssigkeit ausgeblasen werden. Hierauf wird der Apparat durch Kondensieren des hochkomprimierten Stickstoffs heruntergekühlt und von neuem in Betrieb genommen. Die ganze Betriebsunterbrechung des betreffenden Aggregates dauert in der Regel 24 bis 30 Stunden. Da die „Arbeitswoche“ bei solchen Apparaten dreimal länger als die übliche ist, so arbeitet der Apparat volle 325 Tage im Jahre, wobei durch jedes Aggregat im Jahre 39 Millionen m<sup>3</sup> Gas durchgeschickt wird. Mit dem daraus gewonnenen Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch werden gegen 7½ Millionen kg, also 7500 t verflüssigtes Ammoniak bzw. 30 000 t Ammonsulfat hergestellt.

Worauf ist es nun zurückzuführen, daß trotz der stärksten Bedenken und Befürchtungen seitens der ersten Fachmänner der Welt das Verfahren sich verwirklichen ließ und all die befürchteten Störungen bei weitem nicht in dem erwarteten Maße eintraten bzw. vermieden werden konnten?

Wie bereits eingangs erwähnt, ist als Hauptstörung bei der Tiefkühlung der Gase das Auftreten von festen Abscheidungen als Schnee oder Eis zu befürchten, wodurch die Rohrbündel entweder gar zugestopft werden oder mit einer Eisschicht überzogen werden, wodurch der berechnete Wärmeaustausch nicht mehr eintritt. Betrachtet man die bereits wiederholt erörterte Tabelle 2 mit den physikalischen Eigenschaften der ein-

zernen Komponenten, so ersieht man, daß die Verflüssigungstemperatur der einzelnen dort angeführten Kohlenwasserstoffe über ein Temperaturgebiet von 0° bis -160° zerstreut ist. Die Gefrierpunkte weisen jedoch keine derartige Streuung auf, sondern sie liegen alle mehr oder weniger zusammen, im wesentlichen zwischen -170 und -190°, nur das Acetylen weist eine ähnliche Gefriertemperatur wie die Kohlensäure von etwa -80° auf. Dadurch, daß die meisten Gefrierpunkte so tief liegen, tritt zuerst die Verflüssigung fast aller Kohlenwasserstoffgase ein. Trotz der sehr tiefen dort herrschenden Temperatur weisen diese verflüssigten Gase ein gewisses, wenn auch begrenztes gegenseitiges Lösungsvermögen auf, so daß diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche für sich allein bei der betreffenden Temperatur schon fest würden, in der Flüssigkeit der tiefer siedenden Kohlenwasserstoffe aufgelöst bleiben.

In den hier geschilderten Verhältnissen liegt auch wenigstens zum Teil die Erklärung, weshalb die einzelnen früheren Versuche, städtisches Leuchtgas in der geschilderten Weise zu zerlegen, fehlschlugen. Das städtische Leuchtgas, namentlich aus der Vorkriegszeit, enthielt viel mehr von den Homologen und von aromatischen Beimengungen, welche die Verstopfungen herbeiführten.

Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß, trotz der Gutartigkeit der Koksofengase in dieser Beziehung, noch allerhand Schwierigkeiten zum Teil ganz unerwarteter Art zu überwinden waren. So z. B. stellte es sich heraus, daß bei der Verflüssigung des Stickstoffs aus den Lufttrennungsapparaten Ausscheidungen von Acetylen auftraten. Bei Nachforschungen über dieses Phänomen zeigte sich, daß bei den betreffenden Kokereien die atmosphärische Luft acetylenhaltig ist, was man sonst nur bei Kalkstickstoffbetrieben beobachtet hat<sup>5)</sup>.

Bei dem Aufbau der Gaszerlegungsapparate kommen zweierlei Faktoren zur Geltung: Erste Voraussetzung ist die völlige Beherrschung aller beim Wärmeaustausch in Betracht kommenden Erscheinungen, wie die spezifische Wärme der einzelnen Gasarten in komprimiertem Zustand und bei sehr tiefen Temperaturen, die Verflüssigungs- und Verdampfungswärmen der einzelnen Gasarten, die Wärmeleitfähigkeit und Wärmeausdehnung der benutzten Baumaterialien bei den tiefen Temperaturen. Diese Größen lassen sich, wenn auch schwierig, berechnen. Außerdem muß der Apparat so gegliedert werden, daß die zum Ausfrieren neigenden Bestandteile so gut wie quantitativ in den sich abscheidenden Flüssigkeiten verbleiben und nicht in die Regionen ganz tiefer Temperaturen „verschleppt“ werden. Dieser Teil der Aufgabe ist rechnerisch allein überhaupt nicht zu bewältigen, und es gehörten die einzigartigen bei der Zerlegung verschiedener Gasarten im Laufe von Jahrzehnten gesammelten Erfahrungen der Firma Linde dazu, um diesen Teil der Aufgabe so schnell und vollkommen zu lösen.

<sup>5)</sup> Vgl. F. Pollitzer, Ztschr. angew. Chem. 36, 262 [1923]. Über den Ursprung des Acetylens in der Luft der Kokereien fehlen noch sichere Anhaltspunkte. Es ist zu bedenken, daß, wenn auch die Koksofengase Acetylen enthalten, doch unverbrannte Koksofengase, wenigstens in ordentlich geleiteten Betrieben, in nur sehr geringem Ausmaße in die Luft gelangen, und die verbrannten Koksofengase dürften Acetylen nicht mehr enthalten. Eine Zeitlang rechnete der Verf. mit der Möglichkeit, daß beim Ablöschen des glühenden Kokses etwaige darin enthaltene Carbide Acetylen entwickeln. Einige dahin gehende Versuche haben bisher keine Bestätigung hierfür erbracht.

Durch diesen Teil der Leistung wird gewissermaßen der qualitative Erfolg gesichert, indem Betriebsstörungen vermieden und eine lange Laufzeit der Apparate erreicht wird.

Damit diese hohe qualitative Leistung mit nicht gar zu hohen Kosten erkauft wird, muß die bereits vorher erwähnte Beherrschung des Gegenstromprinzips und des Wärmeaustausches eine ausgezeichnete sein, denn, wie wir gleich sehen werden, ist sie für die Gestaltung der Erzeugungskosten maßgebend.

Von den Kosten des Koksofengases abgesehen, werden die Kosten für die Gastrennung so gut wie ausschließlich durch den Kraftaufwand zur Deckung der Kälteverluste durch Verflüssigung entsprechender Mengen Stickstoff verursacht. Nicht einmal die Kompression des Koksofengases darf der Gaszerlegung voll angerechnet werden, weil, wie wir gesehen haben, die Hauptkomponenten der Koksofengase, Wasserstoff und Stickstoff, während der Zerlegung gar nicht entspannt, sondern mit ihrem vollen Kompressionsdruck der Hochdrucksynthese zur Verfügung gestellt werden, wodurch bei der Hochdrucksynthese wie bei der Berginisierung das Komprimieren auf die ersten zwei bis drei Stufen erspart wird. So kommt es, daß der gesamte Kraftbedarf zur Erzeugung von 1 m<sup>3</sup> katalysenfertigem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch und unter Berücksichtigung des Kraftaufwandes für die Kohlensäureauswaschung und Wasserregeneration nicht mehr als eine 0,6-PS-Stunde beträgt.

Mit der Nutzbarmachung des in den Koksofengasen enthaltenen Wasserstoffs, für die Haber'sche Ammoniaksynthese für die Fethärtung nach Normann, für die Kohlenverflüssigung nach Bergius ist jedoch nur die eine Hälfte der Aufgabe gelöst. Die neben dem Wasserstoff gewonnenen großen Mengen Kohlenwasserstoffe, von denen dem Methan und Äthylens besondere Beachtung zukommt, werden bei den großen Anlagen vorläufig lediglich als Heizgas benutzt. Angesichts des Umstandes, daß es sich hierbei um außerordentlich heizkräftige Gase handelt (beträgt doch der Heizwert des m<sup>3</sup> Methan 9500 W. E. und der des Äthylens beinahe 15 000 W. E.), und daß diese Gase absolut frei von Schwefel und jeglichen teuren Bestandteilen sind, wird allgemein empfunden, daß die Beheizung mit derartigen Gasen eine Art Vergedung darstellt. Aus diesem Grunde wird an dem Problem der besseren Ausnutzung des Äthylens und Methans an vielen Orten gearbeitet.

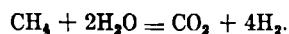
Die Möglichkeit, Äthylens in Alkohol und in andere Äthylabkömmlinge überzuführen, war einer der Beweggründe, weshalb die Chemiker von den Koksofengasen nicht ablassen wollten. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß bei der gegenwärtigen Einstellung der Reichsmonopolverwaltung es gar nicht darauf ankommt, den Alkohol möglichst billig zu erzeugen, sondern darauf, daß der Alkohol gerade in den landwirtschaftlichen Brennereien gewonnen wird, um auf diese Weise einerseits die nicht absetzbaren Mengen Kartoffeln zu verarbeiten und andererseits die dabei entfallende Schlempe für Viehaufzucht zu benutzen. Ob diese Einstellung die einzige richtige ist, und ob dieselbe sich auf die Dauer aufrechterhalten läßt, muß dahingestellt bleiben. Insbesondere sei darauf hingewiesen, daß ähnlich wie in Holland man auch hierzulande zur stärkeren Anwendung von Düngemitteln auch in der Wiesenbewirtschaftung übergehen wird, wodurch die Aufzucht des Viehs auch auf andere Weise gefördert werden kann. Die Verwendung des Äthylens für die Alkoholgewinnung wie auch die rationelle Methan-

verwertung würde natürlich verbilligend auf die Herstellung der Dünger wirken und somit ebenfalls der Landwirtschaft zugute kommen.

Das Äthylen und andere schwere Kohlenwasserstoffe sowie die Homologen des Methans, welche bei der Tiefkühlung der Koksofengase sich zuerst abscheiden, stellen ein ganz ähnliches Gasgemisch dar wie das von Blau seit mehreren Jahrzehnten durch Crackung von Ölen gewonnene „Blaugas“, welches neuerdings auch zum Antrieb der Motoren der Zeppelinluftschiffe benutzt wird.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß man im Breslauer Kohlenforschungsinstitut recht aussichtsreiche Ergebnisse bei der Überführung von Äthylen und wahrscheinlich anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Koksofengase in hochwertige Schmieröle erhalten hat.

Von verschiedenen Seiten ist vorgeschlagen worden, Methan, sei es durch bloßes Erhitzen auf etwas über 1000°, sei es unter Zusatz von Wasserdampf und Benutzung von Katalysatoren, zu spalten, wobei, je nach den Arbeitsbedingungen, entweder unter Rußabscheidung oder unter Entstehung von Kohlensäure Wasserstoff gewonnen wird. Da das Molekül Methan 4 Atome Wasserstoff enthält, so erhält man, wenigstens theoretisch, aus 1 m<sup>3</sup> Methan 2 m<sup>3</sup> Wasserstoff:  $\text{CH}_4 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ . Bei Mitbenutzung von Wasserdampf soll es, wenigstens theoretisch, möglich sein, aus 1 m<sup>3</sup> Methan sogar 4 m<sup>3</sup> Wasserstoff zu erhalten:



Zu berücksichtigen ist dabei, daß bei allen bis jetzt vorgeschlagenen Verfahren zu einer derartigen Spaltung des Methans niemals reiner Wasserstoff, sondern nur ein sehr wasserstoffreiches Gasgemisch erhalten wird, welches stets Kohlenoxyd und Methan mitführt. Dieser Wasserstoff kann daher nicht direkt für die Synthese verwendet werden, sondern muß noch immer, sei es chemisch, sei es durch Tiefkühlung, von den Nebenbestandteilen, insbesondere vom Kohlenoxyd, befreit werden.

Es ist auch nicht zu bestreiten, daß in unserer durch die Hydrierungen eingeleiteten neuen Epoche in der chemischen Technik es einen gewissen Widerspruch in sich bedeutet, wenn man einen ausgebildeten Kohlenwasserstoff lediglich zu dem Zwecke spaltet, um aus ihm „rohen“, d. h. mit verschiedenen schädlichen Beimengungen beladenen Wasserstoff zu gewinnen, um dann womöglich diesen Wasserstoff auf dem Wege der Berginisierung wieder an die Kohle anlagern zu lassen.

Neuerdings sind Verfahren bekanntgeworden, Methan in flüssige Triebstoffe direkt umzuwandeln. Nach Angaben von Franz Fischer vom Mülheimer Kohlenforschungsinstitut bestehen diese Verfahren darin, daß das Methan der bereits vorher erwähnten Spaltung durch Erhitzen unterworfen wird. Es soll möglich sein, diese Spaltung so abzubrechen, daß nur 1 bis 2 Atome Wasserstoff von dem Methanmolekül abgespalten werden und die zurückbleibenden Molekülreste ( $\text{CH}_2$  — bzw.  $\text{CH}_3$  —) sich miteinander zu flüssigen Kohlenwasserstoffen verbinden.

Nach weiteren Feststellungen seitens Franz Fischer und Peters gelingt es, durch Einwirkung von Glimmentladungen auf Methan dieses in Acetylen und Wasserstoff, unter Vermeidung der Rußabscheidung, überzuführen. Der hierfür notwendige Aufwand an elektrischer Energie soll nicht übermäßig groß sein, so daß Hoffnung besteht, daß das auf diese Weise er-

zeugte Acetylen mit dem aus Calciumcarbid gewonnenen wettbewerbsfähig sein wird.

Es scheint nicht allgemein bekannt zu sein, daß das Methan als solches ein außerordentlich heizkräftiger, gutartiger Triebstoff für Fahrzeugmotoren ist. Da das durch Zerlegung der Koksofengase bei tiefen Temperaturen gewonnene Methan (physikalisch betrachtet) in absolut reinem Zustande, also frei von jeglichem Staub und Teer, zur Verfügung gestellt wird, so ist auch jegliche Verstopfung von Düsen und Ventilen ausgeschlossen. Selbstverständlich fallen bei mittels Methan angetriebenen Motoren auch die Vergaser weg. Die dahin gehenden mit Automobilen verschiedener Systeme angestellten Versuche haben ergeben, daß ein gewisser Gehalt an Äthylen und Äthan die Zündfähigkeit des komprimierten Methan-Luft-Gemisches in den Zylindern der Motoren erhöht. Die hierfür benötigten Mengen von Äthylen und Äthan entsprechen den in den Koksofengasen enthaltenen Mengen, so daß man zum Antrieb der Motoren zweckmäßigerweise die Gesamtmenge der sich bei der Tiefkühlung der Koksofengase verflüssigenden Kohlenwasserstoffe benutzt, ohne sie voneinander zu trennen.

In letzter Zeit wurde häufig die Beeinträchtigung der Luft durch die Auspuffgase der Automobile, welche bekanntlich zumeist 4 bis 6% Kohlenoxyd enthalten, erörtert. Bei Benutzung von Methan sind die Auspuffgase frei von Kohlenoxyd, gleichviel ob es sich um Leerlauf, Mittel- oder Vollbelastung handelt.

Da die Behälter für das gasförmige Methan viel größeres Gewicht als die üblichen Benzinbehälter haben, so kommt das Methan zwar für gewöhnliche Automobile nicht in Betracht, wohl aber dort, wo eine Mehrbelastung des Wagens mit 200 bis 300 kg so gut wie nichts ausmacht. Dies ist z. B. bei den meisten Lastkraftwagen, bei den schweren Autobussen und bei den Automobilen der Postverwaltung der Fall. Da alle diese Wagen zumeist nur zwischen den Endpunkten bestimmter und nicht sehr langer Strecken hin und her fahren, so gestaltet sich auch das Tanken der Wagen außerordentlich einfach, indem die Wagen, an ihrem Endpunkt angelangt, die zwei oder drei leergewordenen Stahlflaschen abgeben und ebensoviel gefüllte Stahlflaschen erhalten. Der Anschluß der Stahlflaschen an die Gasleitung des Motors geschieht mittels einer einzigen Anwurfmutter.

Auch in Frankreich ist man unter Leitung der dortigen militärisch aufgezogenen Automobilklubs seit mehreren Jahren bemüht, Methan für den Autobetrieb einzuführen, um wenigstens zum Teil mit eigenen Betriebsstoffen auszukommen. Etliche mit Methan betriebene Automobile von Peugeot sollen bereits viele tausende Kilometer zurückgelegt haben. Neuerdings sollen auch zwei Autobusse dort mit Methan betrieben werden.

Von welcher Bedeutung dies für jedes Land, welches auf Einfuhr fremder Betriebsstoffe angewiesen ist, sein kann, zeigt die folgende kurze Überlegung:

Die in den letzten drei Jahren allein in Deutschland in Betrieb genommenen Apparate zur Zerlegung von Koksofengasen verarbeiten stündlich gegen 60 000 m<sup>3</sup> Koksofengas und ergeben mithin stündlich 15 000 m<sup>3</sup> Methan. Dies entspricht einer Jahreserzeugung von 100 Millionen m<sup>3</sup> Methan, welche ihrem Triebvermögen nach 100 000 t Benzin, also dem sechsten Teil der gesamten deutschen Benzineinfuhr 1927, gleichwertig ist. Hierbei werden nur 5%, also nur der zwanzigste Teil des allein im Ruhrgebiet erzeugten Koksofengases zerlegt.

Wie hieraus zu ersehen ist, harren noch die Aufgaben der zweckmäßigsten Nutzbarmachung des bei der Zerlegung der Koksofengase verbleibenden Methans und Äthylen ihrer endgültigen Lösung. Dies gilt nicht nur hinsichtlich der Steinkohle, sondern auch der Braunkohle; gewinnt doch die Verschmelzung der Braunkohle dauernd an Bedeutung, und die dabei entfallenden Schwelgase sind reich an Methan und Äthylen.

Um welche Energievorräte, also um Werte, es sich hierbei handelt, besagt der Hinweis, daß die in Deutsch-

land jährlich erzeugten Koksofengasmengen fast ein Drittel der Gesamtmenge an Naturgas (Erdgas) ausmachen, welche in den zwanzigmal so ausgedehnten Vereinigten Staaten Nordamerikas 1927 gewonnen wurde. Nachdem nun die Möglichkeit vorhanden ist, die Einzelbestandteile getrennt für sich zu gewinnen, liegt es an uns, jeden der Einzelbestandteile dieses riesigen Energievorrates, der sich im Gegensatz zu den sonstigen Naturschätzten stets erneuert, seiner geeignetsten Verwendung zuzuführen. [A. 98.]

## Entschweflung von Gasen und Nutzbarmachung des Schwefels.

### Bemerkungen über den derzeitigen Stand der Frage.

Von Dipl.-Ing. GERHARD LORENZEN, Bochum,

leitendem Chemiker der Fa. Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H., Bochum.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 42. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Breslau am 24. Mai 1929.  
(Eingeg. 6. Juli 1929.)

Das neuerliche Bestreben, das Verwendungsgebiet des Koksofengases zu erweitern, hat dazu geführt, daß der Frage der Entschweflung dieser Gase in der letzten Zeit erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt wurde. Auf verschiedenen Wegen hat man die Lösung dieses Problems versucht und ist dabei so weit fortgeschritten, daß es angezeigt erscheint, in ähnlicher Weise, wie dies Müller<sup>1)</sup> vor einem Jahre hinsichtlich des Standes der Frage der Steinkohlenveredlung getan hat, auch für die Entschweflung zusammenzufassen, was bisher erreicht ist, und einen Ausblick auf die Zukunft zu halten. Bei der großen Fülle der hierüber in letzter Zeit erschienenen Arbeiten und Patente kann natürlich nur ganz kurz einiges über die wichtigsten Verfahren gesagt werden, welche schon im großen ausprobiert sind.

### Schwefelgehalt von Kohlen.

	g S/kg Kohle	g H <sub>2</sub> S/m <sup>3</sup> Gas	g org. S/m <sup>3</sup> Gas	g NH <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> Gas
Ruhrkohle:				
Kokskohle . . . .	11,0	8,5	0,4	8,5
Gaskohle . . . .	14,9	13,5	0,7	8,5
Saarkohle . . . .	6,3	11,0	0,3	5,5
Oberschles. Kohle . .	8,0	7,8	0,2	9,0
Niederschles. Kohle .	11,4	6,8	0,3	9,9
Sächsische Kohle . .	13,3	14,7	0,6	7,0

Abb. 1.

Aus der vorstehenden Tabelle einer Übersicht über den Schwefelgehalt verschiedener Kohlen und über den Schwefelgehalt der aus ihnen entstehenden Gase ersieht man, daß nur etwa 30—50% des Gesamtgeschwefels sich im Gas befinden. Es ergibt sich ferner, daß etwa 95—98% des Schwefels als Schwefelwasserstoff im Gase vorhanden sind und nur der Rest aus organischem Schwefel besteht.

Insgesamt werden in Deutschland jährlich 35 bis 40 Millionen t Kohle entgast und daraus etwa 11 Milliarden m<sup>3</sup> Gas erzeugt, die bei einem durchschnittlichen Schwefelgehalt von nur 7 g/m<sup>3</sup> 80 000 t Schwefel enthalten. Im Vergleich mit der Welterzeugung an Schwefel, die im Jahre 1927 2½ Milliarden t betrug, ist diese Menge nicht von großem Belang, und die vielfach geäußerten Befürchtungen, daß die Nutzbarmachung des Schwefels aus dem Gase den Weltmarktpreis des Schwefels erheblich beeinflussen könnte, ist infolgedessen abwegig. Dagegen betrug die Einfuhr von Schwefel in Deutschland im Jahre 1925 105 000 t Schwefel; man könnte also mit dem Schwefel des

Gases einen sehr erheblichen Teil dieser Einfuhr ersetzen. Es ist daher zunächst verwunderlich, daß man erst jetzt daran geht, diesen Schwefel des Gases nutzbar zu machen. Da indessen dieser Schwefel in seinem Rohstoff mit nur etwa 0,5 Vol.-% vorhanden ist, so müssen die Aufbereitungskosten verhältnismäßig hoch sein, und aus diesem Grunde hat man den Schwefel aus dem Gase bisher ebensowenig gewonnen, wie z. B. den zutage liegenden Brennstoff unserer Moore — den Torf —, der im rohen Zustand mit 90% Wasser vermengt ist; oder, wie der Hüttenmann arme Erze nicht verhüttet, weil die Verhüttungskosten durch den Preis des gewonnenen Metalls nicht gedeckt werden.

Man hat bisher den Schwefel aus dem Gase nur dann herausgeholt, wenn der Verwendungszweck des Gases mehr oder minder große Schwefelfreiheit erforderte. Das war zunächst beim Leuchtgas der Fall, weil die beim Verbrennen entwickelten Dioxydmengen nicht in die Wohnräume gehen durften; dagegen war es nicht erforderlich bei den sehr großen Mengen von Gasen, welche industriellen Feuerungen zugeführt wurden, weil hier das Schwefeldioxyd unschädlich durch die Kamine entweichen konnte. Erst in neuerer Zeit, wo Kohlengase in großen Mengen zu katalytischen Prozessen verbraucht werden, wurde es notwendig, auch diese zu entschwefeln, und jetzt erst wurde die Frage wieder aufgegriffen, ob es möglich ist, den Schwefel in rationellerer Weise aus dem Gase herauszuholen, als dies bei dem auf den Gaswerken eingebürgerten Verfahren möglich war. Ebenfalls erst jetzt ist man darauf gekommen, bestimmte Forderungen dahin zu stellen, wie weit die Gase eigentlich schwefelfrei sein müssen. Die wichtigste Norm ist wohl die von Bunte<sup>2)</sup> vor einiger Zeit aufgestellte Forderung für Stadtgas: nicht mehr als allerhöchstens 2 g Schwefelwasserstoff in 100 m<sup>3</sup> und nicht mehr als höchstens 35 g organischer Schwefel in 100 m<sup>3</sup>.

Die Forderung ist also beim Schwefelwasserstoff schärfer als beim organischen Schwefel; doch liegt dies nicht etwa daran, daß der eine gefährlicher als der andere ist, sondern man streckt sich hier nach der Decke. Mittel, den Schwefelwasserstoff weitest gehend zu entfernen, sind der Technik bekannt, und die Kontrolle der Wirkungsweise dieser Mittel durch Bleiacetatpapier ist außerordentlich bequem. Dagegen bereitet der Nachweis und die Entfernung des organischen Schwefels größere Schwierigkeiten. Man entschied sich also hier einmal wieder für das sogenannte kleinere Übel und beließ den organischen Schwefel im Gase.

<sup>1)</sup> Von den Kohlen und Mineralölen, Bd. I, 1 [1928].

<sup>2)</sup> Gas- u. Wasserfach 70, 797 [1927].