

Dieses Verfahren ist zunächst mehrere Jahre lang in einer kleinen Versuchsanlage für einen Tagesdurchsatz von 1000 m³ eingehend studiert worden. Zurzeit ist eine Versuchsanlage für den Durchsatz von 10 000 m³ pro Tag seit einigen Monaten in einwandfreiem Betrieb. (Abb. 3.)

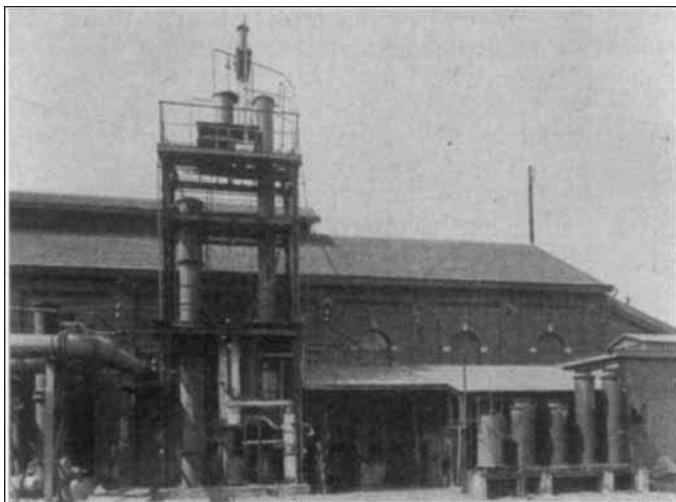


Abb. 3.

Das geschilderte Verfahren trägt seine Kosten durch die Einnahme aus dem gewonnenen Reinschwefel. Je nachdem, ob das Gas viel oder wenig Schwefelwasserstoff enthält, sind die Reinigungskosten infolgedessen

auf den Kubikmeter positiv oder negativ. Sie sind ungefähr Null bei einem Schwefelgehalt von etwa 7–8 g/m³. Sind die Gase schwefelreich, so wird der Schwefel ein gewinnbringendes Nebenprodukt.

Zusammenfassung.

Die Frage der Entschwefelung von Kohlendestillationsgasen ist in letzter Zeit zu erhöhter Bedeutung gelangt, weil durch die Verwendung solcher Gase zu katalytischen Zwecken größere Mengen als bisher zu entschwefeln und auch die Ansprüche hinsichtlich der Reinheit gesteigert worden sind.

Es werden die wichtigsten Entschwefelungsverfahren der Gegenwart besprochen und folgende Gruppen unterschieden:

1. Entfernung des Schwefels, ohne ihn nutzbar zu machen. Solche Anlagen müssen selbst bei geringen Anlagekosten und einfacherem, billigem Betrieb immer Unkostenbetriebe sein.

2. Das alte Trockenreinigungsverfahren, das durch den Verkaufserlös aus der angereicherten Masse wenigstens einen Teil seiner Unkosten zu decken sucht.

3. Verfahren, welche darauf ausgehen, den Schwefel nutzbar zu machen, und zwar entweder als Bindemittel für Ammoniak oder als Reinschwefel. Von diesen beiden Möglichkeiten sind die Reinschwefelanlagen wegen der größeren Einfachheit der stattfindenden Umsetzungen vom Standpunkt der Betriebssicherheit vorzuziehen.

Ein neues Reinschwefelgewinnungsverfahren, das Carbonatverfahren nach Petit, wird zum Schluß eingehender behandelt.

[A. 118.]

Gas aus Braunkohle.

Von Prof. Dr. FRITZ FRANK, Berlin.

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

(Eingeg. 21. Juni 1929.)

Über die technologische Seite der Darstellung von Gebrauchsgas aus Braunkohle ist verschiedentlich in der letzten Zeit berichtet worden¹⁾. Besonders wertvolle Angaben, die sich inzwischen in allen Teilen bestätigt haben, hat Bubbe²⁾ gemacht; und wenn Spilker³⁾ zu diesen Ausführungen meinte, daß Braunkohlengas erst erzeugt werden müsse, während Steinkohlengas bereits vorhanden sei, so ist dieser Gesichtspunkt richtig und unrichtig, je nachdem, von welchem Standpunkt aus man die Angelegenheit betrachtet. Braunkohlengas hat es bereits früher gegeben. Die Arbeitsinteressen der Braunkohlen bearbeitenden Industrie haben aber dann eine andere Richtung genommen. Wie Bubbe ausführte, überwog die Herrschaft des Bergmannes im Braunkohlenbergbau, und für Chemiker, Ingenieure und Physiker war es schwieriger, einen Stollen in dies Arbeitsgebiet zu treiben, welches bis dahin nur dem Bergbau als einer angewandten Naturwissenschaft zugänglich war.

Ich möchte nun zusätzlich zu dem Bericht von Bubbe die Ergebnisse mitteilen, die laboratoriumsmäßig die Fundamente für die Weiterarbeit gegeben haben und geben. Mit der Gesellschaft zur Förderung der Braunkohlengaserzeugung und später von A. Fischer und mir allein wurde eine große Reihe von systemati-

schen Arbeiten ausgeführt, die einwandfrei den Beweis erbrachten, daß die Ausstehzeit der Braunkohle, besonders der trockenen Kohle, im Ofen eine außerordentlich kurze ist. Bei dieser Ausstehzeit kann ein Mischgas gewonnen werden, so wie es in den Gasanstalten aus Steinkohle nach dem Krummhübler Beschlüß des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachleuten⁴⁾ heute schon in der Mehrheit der Fälle erzeugt wird. Dieses Mischgas enthält als Komponenten reines Schwelgas oder Destillationsgas, Gas, welches aus den Braunkohlen nach der Schwelperiode bei hohen Temperaturen abgeschieden wird, sogenanntes Seidenschnur-Gas, Wassergas, welches nach Art des Goffin Prozesses — der nicht ganz berechtigt den Namen Goffin führt, denn die Erfindung hat tatsächlich nichts Neues gebracht, sondern nur ein Ausführungsbeispiel — durch Einblasen von Dampf während des Gasungsprozesses gewonnen wird, und eventuell Verbrennungs-Abgas.

Neben diesen Produkten, die bereits einen hohen Gasgehalt gewährleisten, hat man es nun in der Hand, die Schwelprodukte, nämlich die Teere, mehr oder weniger in Gas umzusetzen. Diese Umsetzung kommt ganz eindeutig für alle diejenigen Kohlen in Frage, aus denen wir sonst nur die hochsauerstoff- und harzhaltigen Teerprodukte erhalten werden. Es ist hier nicht der Platz, um die Wirtschaftlichkeit zu beleuchten, es läßt sich aber durch einfache Berechnung zeigen, welche Bedeutung eine solche Auswertung der sogenannten

¹⁾ Bubbe, Beiträge zur Verschweifung und Vergasung von Braunkohle. Braunkohle 1928, S. 717.

²⁾ Bubbe, Jahrbuch, Von den Kohlen und den Mineralölen. Verlag Chemie, 1928.

³⁾ Ebenda, S. 25.

⁴⁾ Gas- u. Wasserfach 1921, 857; 1925, 610; 1929, 169. Vgl. auch Bertelsmann, S. 755 dieser Zeitschrift.

Schwel- und Vergasungsprodukte hat. Was dann schließlich bei solcher Umsetzung noch an Teerprodukten direkt und katalytische Gasumsetzung zur Abscheidung kommt, sind aromatischer Teer und leichte Kohlenwasserstoffe. Diese letzteren haben meist Benzolcharakter.

Apparatur.

Um zu diesen Ergebnissen zu kommen, war es nötig, eine Apparatur zu konstruieren, die es laboratoriumsmäßig ermöglichte, die Vorgänge im einzelnen

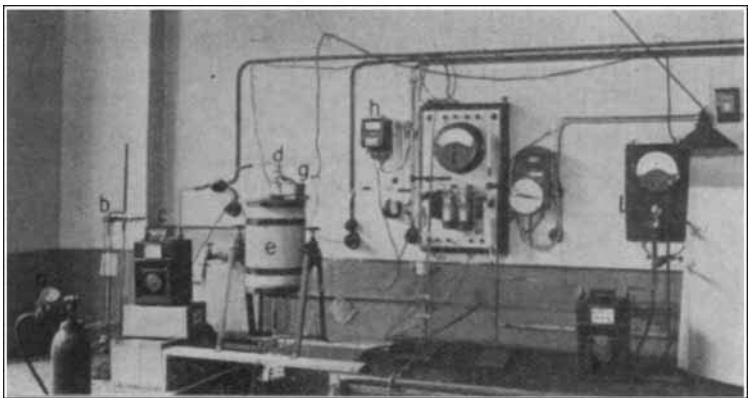


Abb. 1. Anordnung des Schwelversuches beim Spülen mit Kohlensäure.

- | | |
|---|--|
| a) Kohlensäurebombe mit Reduzier-
ventil | f) Kühlvorlage |
| b) Rotameter | g) Thermoelement |
| c) trockene Gasuhr | h) elektrischer Zähler |
| d) Schwelrohr | i) Thermoregler |
| e) elektrisch geheizter Schwelofen | k) trockene Gasuhr für abstreichende
Gase |
| | l) Galvanometer |

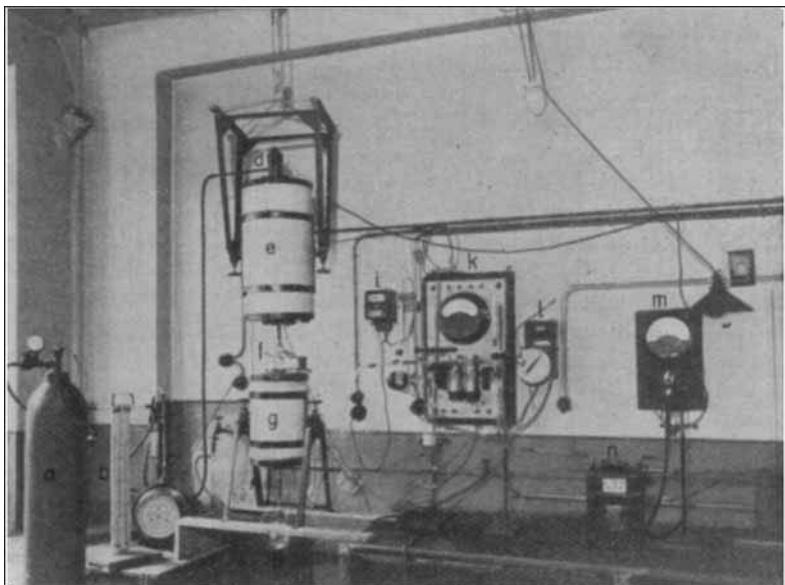


Abb. 2. Schwelung mit synthetisch erzeugtem Wasserdampf.

- | | |
|---|---|
| a) Wasserstoffbombe | g) zugehöriger Ofen |
| b) Capomesser | c) nasse Gasuhr |
| d) Rohr für Kupferoxyd | h) erstes Auffangegefäß für die
Schwelprodukte |
| e) elektrischer Ofen für Erzeugung
des Wasserdampfes | i) Elektrizitätszähler |
| f) Rohr mit Kohle oder Koks | k) l) m) Elektro-Regulierapparate |
| | n) Gasmesser |

zu verfolgen. Zunächst haben wir einen stehenden elektrischen Ofen angewendet, in dem wir nur Schwel- und Entgasungsversuche machten (Abb. 1). Alle Einzelteile der Arbeitsergebnisse wurden genauesten Messungen zugänglich gemacht. Neben der reinen Schwelung und Entgasung konnten wir mit dieser Anordnung jede Art von Spülgasen, sowohl solche, die in den Entgasungsprozeß eingreifen, wie Wasser, Öl, Teer, Dampf

und ähnliches, wie solche, welche inert sind, anwenden. Da die Dosierung der Gase Schwierigkeiten machte, besonders bei der Anwendung von Wasserdampf, so wurde, einem Vorschlage unseres damaligen Mitarbeiters, Dr. Burkhardt, entsprechend, ein elektrischer Ofen vorgelegt, in welchem aus genau dosiertem Wasserstoff durch Leiten über erhitztes Kupferoxyd die genau erforderliche Wasserdampfmenge erzeugt wurde. So kamen wir zu den übereinandergeschalteten Öfen (Abbildung 2), die uns dann jede Möglichkeit gaben, die von Dr. Bubel⁵⁾ in seinem Vortrag erwähnte Kombination zwischen Schwelung, Entgasung und Zersetzung der Destillationsprodukte aus den Kohlen in dem als Zersetzer (Cracker) zwischengeschalteten Ofen herbeizuführen. Auf diese Weise ließ sich dann auch die Reaktionsfähigkeit von Schwelkoks gegenüber den verschiedenen Gas- und Schwelprodukten festlegen. Leider war es im Laufe der Arbeit bisher nicht möglich, auch die Reaktionsgeschwindigkeit im einzelnen kennenzulernen. Wir können nur sagen, daß für die Aufspaltung und Umsetzung der gas- und dampfförmigen Produkte die Reaktionszeiten ein außerordentlich wichtiges Moment sind. Wenn ich beiläufig sage, daß diese Reaktionszeit überhaupt bei dem ganzen Ab- und Aufbau der Kohlenwasserstoffe auf thermischem Wege ausschlaggebend ist, so glaube ich, nichts Neues zu sagen. Es ist demgegenüber nicht uninteressant, daß dauernd für die Anwendung derartiger Arbeitsbeobachtungen durch Blockierungsschutzrechte die Wege für den schaffenden Chemiker zu verbauen versucht werden.

Die Endgase, die wir bei unseren Arbeitsweisen erhielten, werden so viel als möglich von kondensierbaren Kohlenwasserstoffen befreit. Es war, wie aus Abb. 3 hervorgeht, nicht leicht den Weg dazu zu finden. Nachdem aber jetzt die Apparatur vorliegt, ist das Problem in jedem Laboratorium leicht zu lösen. Wir bauten einen elektrostatischen Gasreiniger⁶⁾, für dessen Glimmentladungen ein gleichgerichteter Strom von 10 000 V vollkommen genügend war. Die Leistungsfähigkeit desselben ist ausreichend bis zu 3000 l stündlichem Gasdurchgang. In den Fällen, in denen wir viel Schwelprodukte hatten und mit großen Geschwindigkeiten arbeiteten, haben wir nur den elektrischen Gasreiniger verlängert. Er besteht aus verchromten Eisenrohren, durch die ein Glimmdraht führt, der die Hochspannungsladung empfängt. Wir verwendeten als Glimmdraht einen einfachen Klavierdraht. Die Wand des Metallrohres wurde geerdet, und so war der Apparat in einer einfachen und netten Form dargestellt und kann leicht für wissenschaftliche Zwecke nachgebaut werden⁷⁾. Als Gleichrichter wurde eine uns von Prof. Meissner gütigst zur Verfügung gestellte Gleichrichterlampe verwendet. Dem elektrostatischen Reiniger wurde dann ein Gefäß für die Adsorption der dampfförmig gebliebenen Kohlenwasserstoffe nachgeschaltet. Die üblichen weiteren Reiniger, wie Eisenreiniger usw., wurden ver-

⁵⁾ l. c., oben unter 2.

⁶⁾ Vgl. Fischer, Chem. Fabrik 2, 101 [1929].

⁷⁾ Für Betriebsarbeiten ist die Verwendung des Glimmdrahtes der Lurgi Metallges., Frankfurt a. M., geschützt.

wendet; das Gas war dann in reiner und einwandfreier Form zu erhalten. Es hatte, je nach den verwendeten Stoffen, natürlich eine verschiedenartige Zusammensetzung.

Interessieren wird hier vielleicht aus den bisher vorliegenden Arbeiten die Umsetzungsmöglichkeit der einzelnen Stoffe bei verschiedenen Temperaturen bei Anwendung von Braunkohlenkoks als Reaktionssubstanz und als Reaktionsüberträger. Hierbei ist es wichtig, festzustellen, daß in dem Braunkohlenkoks eigentlich die Mehrheit der Katalyten vorhanden ist, die von den verschiedenen Erfindern angegeben werden für die Herbeiführung thermischer Kohlenwasserstoff- und Alkoholreaktionen. Die Katalyten werden in einer so fein verteilten und so reaktionsfähigen Form besonders im frischen Koks dargeboten, wie man sie sich gar nicht idealer denken kann. Natürlich sind die Katalyten in den verschiedenen Kohlensorten verschieden, und mit aus diesem Grunde ist die Reaktionsfähigkeit, die Reaktionstemperatur und die Reaktionswirkung eine variable.

Ganz allgemein kann gesagt werden, daß Kohlensäure über Schwel- oder Grudekoks bereits bei 600° in erheblichem Maße reduziert wird; bei 800° schwanken die Ergebnisse zwischen 80 und 90%, je nach der Gasgeschwindigkeit. Bei 1000° ist selbstverständlich die Reduktion restlos durchführbar. Es ist bei dieser Reduktion vollkommen gleichgültig, ob die Kohlensäure verdünnt ist oder nicht, ob indifferente oder differente Gase mitgeführt werden. Nur bei den reaktionslustigen Gasen ist die Nebenreaktion mit verfolgbar. Methin und Carbon blieben auch hier bisher unfaßbar, aber das Vorhandensein ist nach den Reaktionsprodukten sehr wohl anzunehmen.

Außerdem wurden angewendet an Reingasen: Kohlenwasserstoffe, Methan, Äthan und weitere Homologe, so wie sie aus den Gasen durch das Brönn-Linde-Verfahren gewonnen werden können, Wasser- und Teerdampf, sowie Schwelgas mit und ohne Abscheidung der Teerdämpfe. Bei Methan ist die Reaktionsfähigkeit bei 600° relativ klein, sie steigt dann sehr schnell bei 700° und erreicht bei 800° eine sehr weitgehende Umsetzung, während selbstverständlich bei höheren Temperaturen eine vollkommene Zersetzung herbeigeführt wird in Kohlenstoff und Wasserstoff. Hierbei wird der Braunkohlenkoks vollkommen silbergrau und bekommt die Beschaffenheit des Steinkohlenkokses. Ist Sauerstoff irgendwie verfügbar aus dem Koks oder aus irgendwelchen Begleitstoffen, so wird nicht aller Kohlenstoff aus Methan usw. niedergeschlagen, sondern es bilden sich auch Kohlenoxyd und sauerstoffhaltige Verbindungen. Aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen in beachtlichem Maßstabe aus den Methanhomologen nach partieller Aufspaltung bei Temperaturen, die um 800° und höher liegen. Wir befinden uns hier in einem ähnlichen Reaktionsgebiet wie dem, über welches Dr. Hagemann gesprochen hat^{a)}. Es ist interessant, daß in unserem Fall die thermische Reaktion fast quantitativ verfolgt und in den einzelnen Phasen erfaßt wer-

den kann. Über Einzelheiten aus diesen Beobachtungen wird bei vollkommenem Abschluß der Beobachtungen berichtet werden. Einige Kurven möchte ich hier wiedergeben über die Gasveränderung, so Abb. 4, Versuche über das Cracken von Teerdämpfen durch Übertreiben über erhitzten Grudekoks.

Hier seien nur noch einige Zahlen angegeben aus den Versuchen, bei denen Schwelrämpfe und Schwelgase gemeinsam über Schwelkoks in Gas umgesetzt wurden. Bei 750° z. B. wurden bei sehr großen Gasmengen, die einen mittleren Heizwert von 4361 W.E. bei 3,2% Kohlensäure und allerdings rund 20% Kohlenoxyd haben, etwas weniger als 50% der zu erwartenden Teerausbeute in Form von in der Hauptsache aromatischen, leicht siedenden Kohlenwasserstoffen erhalten. Um die Ausbeuten möglichst quantitativ und die Teerbildungen möglichst schnell und intensiv zu erhalten, wurde mit Spülgas gearbeitet, bei einem stündlichen Umlauf in dem kleinen, in der obigen Abbildung dargestellten Apparat von 1500 l. Wurde die Gasgeschwin-

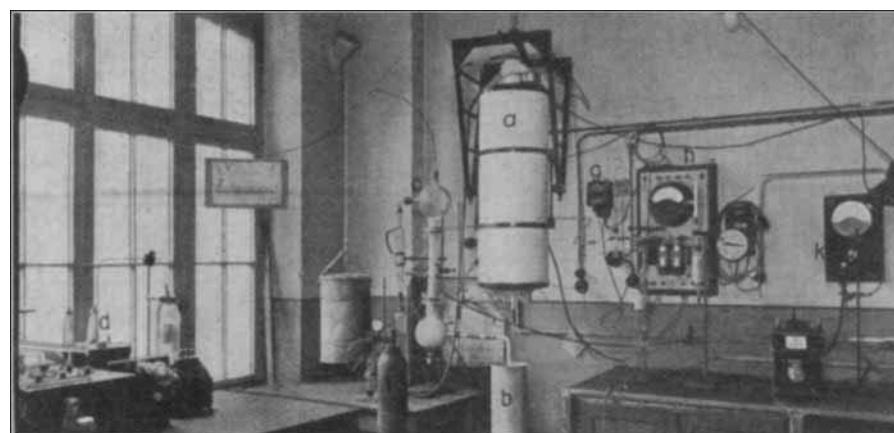


Abb. 3. Schwellung mit elektrostatischer Entteerung der Schwelgase.

- | | |
|---|--|
| a) Schwellofen mit Schwellrohr | f) Heiz-Transformator für die Gleichrichterlampe |
| b) Kübler | g) h) k) Elektroregulierapparate |
| c) elektrostatischer Entteerungsapparat | i) Gasuhr |
| d) Transformator 220/10000 Volt | j) Stickstoffbombe |
| e) Gleichrichterlampe | |

digkeit erhöht, so war die Leichtölausbeute noch etwas höher, und die Gasmengen waren entsprechend etwas geringer. Immerhin blieb die Gasausbeute bei diesen Versuchen, die ohne Wasserdampfzusatz ausgeführt worden sind, zwischen 400 und 700 m³/t stündlich. Etwa die mittleren Werte zwischen beiden angegebenen Zahlen sind die normal erhaltenen.

Wir haben auch direkt Rohteer, den wir entsprechend vorwärmten, durch den Ofen gelassen und seine Zersetzung herbeigeführt und im einzelnen beobachtet. Wir hielten dabei die Teervorlage und den Ofen unter gleichem Druck.

Nachdem festgestellt ist, daß die Braunkohle in richtiger und angepaßter Vortrocknung in mehreren Ofensystemen mittlerer Abmessung in außerordentlich kurzer Zeit, berechnet auf die Heizflächeneinheit, quantitativ entgast und von den flüchtigen Anteilen befreit werden kann, und daß die Destillationsprodukte insgesamt durch Überleiten über glühenden Koks in einer ausgegarten Retorte technisch und wirtschaftlich in Gebrauchsgas umgesetzt werden können, wird nur noch die Frage offen bleiben, ob und inwieweit die Anwesenheit von Kohlenoxyd zugelassen werden kann. Ein geatmetes Gas wird immer betäubend wirken, auch wenn es wirklich wirtschaftlich gelingen sollte, das ganze Kohlenoxyd in Methan umzuwandeln.

^{a)} Zeitschr. angew. Chem. 1929, 555 u. 503.

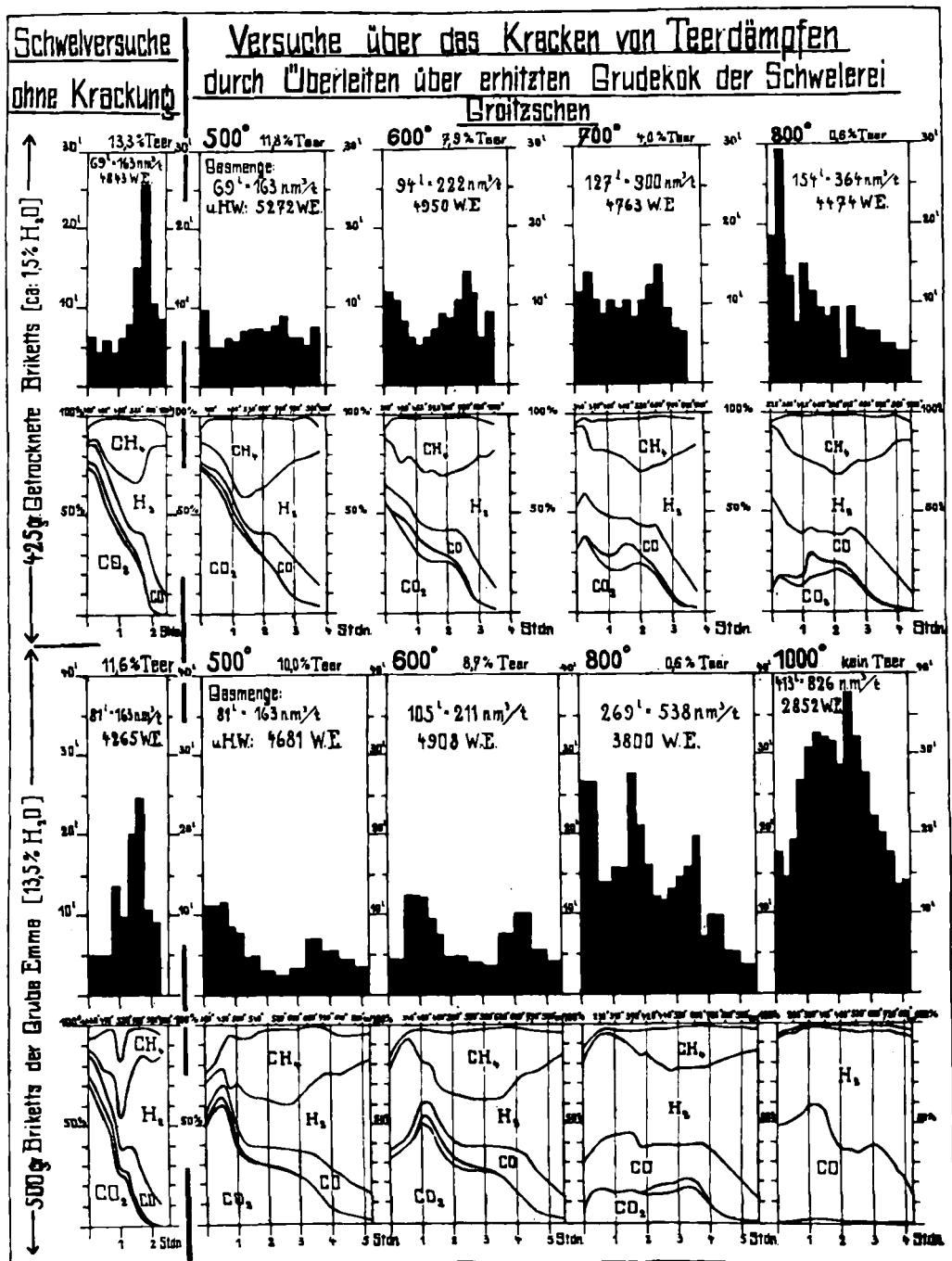


Abb. 4.

Reihenversuche mit Natriumsuperoxyd-Atemgeräten. (Zur Kenntnis der Wirkungsweise von Natriumsuperoxyd-Atemgeräten I.)

Von Dr. G. STAMPE und Dr. E. HORN.
Chemisches Laboratorium des Drägerwerks, Lübeck.

(Eingeg. 18. April 1929)

Inhalt: Durch systematische Versuche mit Natriumsuperoxydpatronen unter ganz gleichartigen Bedingungen wird bei gegebenem Superoxydpräparat das Optimum des Patronenaufbaus ermittelt.

Nachdem das 1904 von Bamberger und Böck konstruierte und von der Firma O. Neupert Nachf. in Wien unter dem Namen „Pneumatogen“ in den Handel gebrachte Alkalisuperoxydgerät bald seine Schwäche gezeigt hatte, ist durch Umkonstruktion immer wieder versucht worden, die scheinbar so einfache Umsetzung des Alkalisuperoxyds mit Kohlendioxyd und Wasserdampf zu Alkali-hydroxyd, -carbonat und Sauerstoff zum Aufbau eines Atemgerätes zu verwerten. Alle bisherigen Konstruktionen zeigten aber, daß man sie noch nicht als endgültige Lösung des „chemischen Atemgerätes“ ansehen konnte.

Besonders ist schon bei den ältesten Versuchen mit Superoxydgeräten aufgefallen¹), daß aus ganz unerklärlichen Gründen bei ein und demselben Gerätetyp mit gleicher chemischer Füllung sehr gute Verwendbarkeit mit Versagen abwechselte. Es sollte deshalb durch eine große Zahl von Versuchen festgestellt werden, wie weit konstruktive und geringfügige chemische Änderungen der Atempatrone ihre Brauchbarkeit und auch die Sicherheit ihrer gleichartigen Verwendung beeinflussen.

¹⁾ M. Bamberger u. Fr. Böck, Ztschr. angew. Chem. 17, 1426 [1904].

Für die Synthese von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen, die als Treibstoffe verwendet werden können, ist bei der eben dargestellten Arbeitsweise eine Möglichkeit in weitgehendem Maßstabe gegeben. 40—50% der sonst als Teer anfallenden Destillationsprodukte können in Form von Treibstoffen gewinnbar gemacht werden. Der wissenschaftlichen Arbeit ist noch ein großer Raum gelassen. Die Technik wird die Braunkohlendestillation ohne weiteres übernehmen können. Als Arbeitsaggregate sind vertikale Retorten mit Gas- und Destillationsproduktenumwälzung, mit oder ohne Wasserdampfzusatz, mit oder ohne Spülgas anwendbar. Großkammeröfen mit kontinuierlichem Abzug werden die Möglichkeiten der Gasherstellung aus Braunkohle vergrößern und bei sicher zu erwartender Anpassung auch möglicherweise in einem Aggregat die Umsetzung von Spülgas und Braunkohlendestillationsprodukten neben der Entgasung der Kohlen durchführen. Übrigens ist die Schwelung der Braunkohle trotz der direkten Verflüssigung noch durchaus nicht überholt worden.

Es ist gut, daß sich auf diesen Gebieten die Arbeit des Ingenieurs und Chemikers so vielfach treffen konnten und in paritätischer Arbeit das Ziel zu erreichen suchen.

[A. 105.]