

3. Teil

Feinreinigung von Stadtgas

Von

Dr.-Ing. habil. Horst Brückner

Karlsruhe

A. Einleitung.

Bei der Verteilung und Verwendung des Stadtgases zeigt es sich infolge der erhöhten Anforderungen immer häufiger, daß mit den bisher gebräuchlichen Reinigungsverfahren einzelne Bestandteile nicht in genügendem Maße aus dem Gas entfernt werden. Es bleiben vielmehr noch restliche Verunreinigungen im Gas enthalten, die zu Ausscheidungen und Ablagerungen und schließlich zu Korrosionen¹⁾ und Verstopfungen im Rohrnetz, in den Regeleinrichtungen, Gasmessern und Gasgeräten führen können. Daneben stellen einzelne neu erschlossene Verwendungszwecke für das Gas zusätzliche Reinheitsanforderungen.

Die durchschnittliche Höhe an Verunreinigungen für die wichtigsten Brenngase vor und nach der üblichen Aufbereitung im Gaserzeugungswerk zeigt die nachstehende Zusammenstellung (Zahlentafel 1):

Zahlentafel 1.

Gehalt technischer Brenngase an schädlichen Begleitstoffen vor und nach der üblichen Gasreinigung.

		Steinkohlengas		Wassergas		Generatorgas	
		vor Reinigung	nach Reinigung	vor Reinigung	nach Reinigung	vor Reinigung	nach Reinigung
Wasserdampf . . .	g/m ³	10—25	10—25	10—25	10—25	10—25	10—25
Sauerstoff	Vol.-%	0—0,5	< 0,3	0,1—0,5	0,1—0,5	0—1	0—1
Schwefelwasserstoff	g/m ³	5—10	< 0,02	2—5	< 0,02	0,5—1	< 0,02
Schwefeldioxyd . .	g/m ³	—	—	0,5—1	—	1—3	—
Org. geb. Schwefel.	g/100 m ³	10—40	10—30	2—5	2—5	2—5	2—5
Ammoniak	g/100 m ³	300—500	< 0,5	0—20	< 0,5	—	—
Cyanwasserstoff . .	g/100 m ³	10—50	5—20	0—5	0—5	—	—
Stickoxyd	cm ³ /m ³	0,2—10	0,1—5	0—0,5	0—0,5	5—50	5—50
Naphthalin	g/100 m ³	10—30	2—15	—	—	—	—

Das Gebiet der Feinreinigung der Gase ist in den letzten Jahren immer mehr in seiner Bedeutung erkannt worden. Zum Teil wurde die Feinreinigung jedoch auch bereits früher im Rahmen der normalen Gasaufbereitung beachtet.

¹⁾ Die in den Rohrleitungen wegkorrodierte Eisenmenge beträgt nach Untersuchungen von Hicks (vgl. D. Stavorinus, *Het Gas* 48 (1928), S. 70) bei normalem feuchtem Stadtgas etwa 8 g, bei einem mit höherem Cyanwasserstoffgehalt bis zu 75 g je m² Rohrfinnenfläche im Jahr.

Das Erfordernis einer weitgehenden Feinreinigung gut beispielsweise für die möglichst vollkommene Ammoniakentfernung aus dem Gas. Dies wird erreicht durch das Nachschalten eines weiteren Schlußwaschers hinter der üblichen Ammoniakauswaschung, der mit genügend Frischwasser beschickt wird. Dieses Wasser reichert sich mit nur so wenig Ammoniak an, daß es unbedenklich mit den sonstigen Abwässern der Kanalisation zugeführt werden kann. Der restliche Ammoniakgehalt des Gases läßt sich dadurch von rd. 0,5 bis auf 0,1 und weniger g/100 m³ herabsetzen.

Eine teilweise Feinreinigung wird ferner durch die Benzolgewinnung aus dem Gas und durch die Gasentgiftung erzielt. Bei der Benzolauswaschung mittels des Waschölverfahrens ist sie verhältnismäßig gering. In diesem Falle wird der Gehalt des Gases an Cyanwasserstoff, Stickoxyden und Schwefelwasserstoff kaum vermindert. Von den im Gas enthaltenen organischen Schwefelverbindungen werden nur die höchst-siedenden, wie Thiophen und dessen Homologe nahezu quantitativ absorbiert, während der Hauptanteil, der Schwefelkohlenstoff, infolge seines hohen Dampfdruckes zum größten Teil im Gas verbleibt. Gut ist der Wirkungsgrad der Auswaschung für Ammoniak und die hochsiedenden verharzbaren ungesättigten Kohlenwasserstoffe, wie Inden, Styrol und Cumaron, die die Flüssigharze zu bilden vermögen. Die Ausgangsstoffe für die mancherorts im Stadtgas auftretenden Harznebel, die zu Ablagerungen an Reglern, Schiebern usw. zu führen vermögen, werden beim Waschölverfahren in nur unbefriedigendem Maß vermindert. Eine wesentliche Verbesserung der Entschwefelung des Gases kann jedoch durch Erhöhung der Umlaufgeschwindigkeit des Benzolwaschöls erzielt werden (vgl. S. 62).

Wesentlich besser als bei dem Waschölverfahren ist die Feinreinigung des Stadtgases bei dem Benzorbonverfahren. Zunächst wird infolge des hohen Adsorptionsvermögens das Naphthalin vollständig aus dem Gas entfernt, der Gehalt an organischen Schwefelverbindungen wird je nach der Betriebsweise um 40—60%, an Cyanwasserstoff um 30—50% und an Ammoniak um 50—90% vermindert. Einen weiteren Vorteil bildet die weitgehende Beseitigung der Dämpfe von harzbildenden Stoffen, die zu Harznebeln und Ablagerungen an Schiebern, Ventilen und Reglern führen können. Diese Stoffe werden teilweise auf der stark kapillaraktiven Oberfläche kondensiert und vermindern damit allmählich das Adsorptionsvermögen der Kohle, so daß sie nach einer Aufnahme von insgesamt etwa 80—150 kg Benzol je kg Kohle durch frische Kohle ersetzt werden muß. Die Ergebnisse von Untersuchungen von H. G. Adam und G. W. Anderson¹⁾ über die Zunahme des Harzgehaltes in Benzorbonkohle in Abhängigkeit von der Leistung an adsor-

¹⁾ Gas World 105 (1936), S. 6, 26, 28.

bierten Benzolkohlenwasserstoffen und deren Zusatzbeladung zeigt die Abb. 1. Die Beständigkeit der Wirksamkeit einer Aktivkohle wird daher in erheblichem Maße von dem Gehalt an Harzbildnern und damit von dem Stickoxydgehalt des Gases beeinflusst.

Die durch die obengenannten und noch weitere Verfahren erreichte Feinreinigung des Gases führt wohl zu einer Verminderung der Korrosionsverstärker im Stadtgas. Eine vollkommene Feinreinigung würde

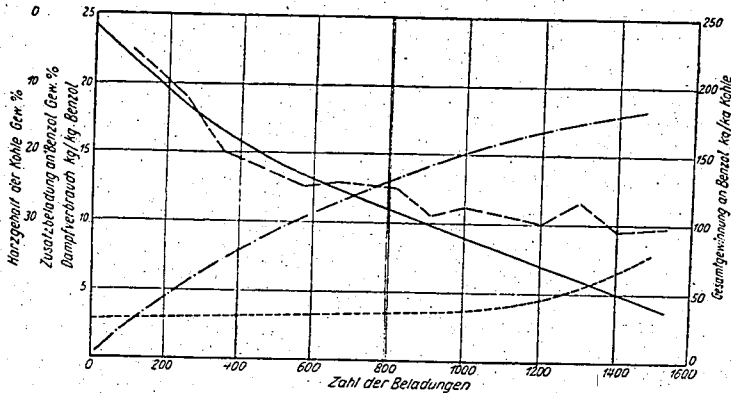


Abb. 1. Zunahme der Verharzung von Benzorbonkohle während des Betriebes.

- | | | |
|-------|---------------------------|--------------|
| — | Zusatzbeladung an Benzol | Gew.-% |
| --- | Gesamtgewinnung an Benzol | kg/kg Kohle |
| ---- | Dampfverbrauch | kg/kg Benzol |
| - - - | Harzgehalt der Kohle | Gew.-% |

jedoch noch die Entfernung des Wasserdampf- und Sauerstoffgehaltes im Gas voraussetzen, die die primäre Ursache der Korrosionen im Rohrnetz darstellen.

Über die bei der katalytischen Gasentgiftung als Nebenwirkung erreichte teilweise Feinreinigung des Gases hat F. Schuster in Teil 4 dieses Bandes eingehend berichtet, so daß darauf verwiesen werden kann¹⁾.

Die Bedeutung der Feinreinigung des Gases zwecks Verminderung der Korrosionserscheinungen ist schließlich auf zahlreichen Werken in den letzten Jahren deshalb gestiegen, weil die vermehrte Benzol- auswaschung aus dem Gas zu einer Entfernung des schützenden Ölüberzuges im Rohrnetz durch allmähliche Verdampfung geführt hat.

¹⁾ Vgl. ferner F. Schuster, Stadtgasentgiftung. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1935, S. 93, 128, 129, 135, 136.

B. Gastrocknung.

1. Allgemeines¹⁾.

a) Korrosionsvorgänge.

Der Wasserdampfgehalt im Gas ist unzweifelhaft einer der schädlichsten Bestandteile. Er bildet die grundlegende Ursache für die Korrosion im Rohrnetz. Ein Gas kann daher erst dann als feingereinigt bezeichnet werden, wenn es soweit von Wasserdampf befreit ist, daß keine

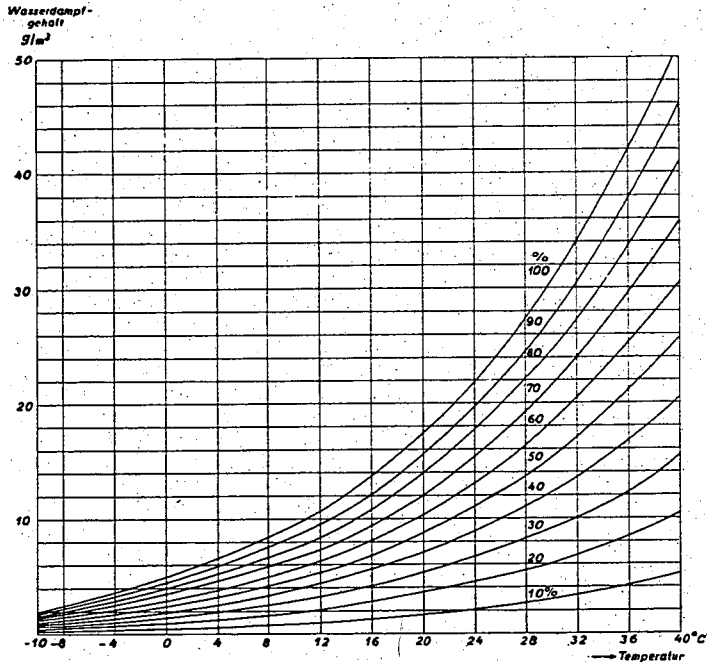


Abb. 2. Wasserdampfgehalt des Gases bei Atmosphärendruck in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Sättigungsgrade (10 bis 100%).

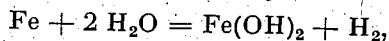
¹⁾ Zusammenfassendes Schrifttum: G. A. Bragg, Gas Age-Record **61** (1928), S. 149. — E. F. Coffman, Gas Age-Record **61** (1928), S. 507. — T. K. Cleveland und W. H. Fulweiler, Gas Age-Record **61** (1928), S. 743. — G. A. Bragg, Gas Age-Record **62** (1928), S. 613. — C. Cooper, Gas Journal **188** (1929), S. 166. — J. Rutten, Het Gas **49** (1929), S. 557. — R. Mezger und F. Pistor, Gas- und Wasserfach **73** (1930), S. 193, 384, 637, 758. — F. W. Sperr, Fuel **9** (1930), S. 266. — C. M. Smith, Gas Journal **190** (1930), S. 738. — E. Sachs, Arch. f. Wärme-wirtschaft **12** (1931), S. 201. — H. Kemmer, Gas- und Wasserfach **75** (1932), S. 269. — F. Schuster, Gas- und Wasserfach **78** (1935), S. 82. — G. W. Andersen, Gas- und Wasserfach **78** (1935), S. 828. — In diesen Arbeiten sind zahlreiche weitere Schrifttumhinweise enthalten.

Kondensatbildung im Verteilungsnetz stattfinden kann. Im Wasser werden anderenfalls die Korrosionsbildner, wie Sauerstoff, Kohlendioxyd, Schwefelverbindungen, Cyanwasserstoff und Ammoniak gelöst und führen zur Innenkorrosion der Rohre und sonstiger Einrichtungen, wie der Gasmesser u. a. m. Daneben ist das Wasser an sich schon lästig, weil es durch geeignete Entwässerungsvorrichtungen aus den Rohrleitungen entfernt werden muß. Ein Bild über die im Gas enthaltenen Mengen Wasser gibt die Abb. 2.

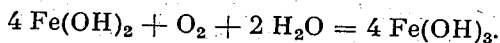
Ausschließlich dampfförmig im Gas enthaltenes Wasser kann bereits zum Rosten oder zum Weiterrosten Anlaß geben, insbesondere bei einem hohen Teildruck der sonstigen Korrosionsbildner im Gas, wenn die relative Feuchtigkeit mehr als 70% beträgt¹⁾, im allgemeinen wird es jedoch als unschädlich angesehen. Dies ändert sich jedoch sofort bei der Kondensation von flüssigem Wasser. Dieses ist teilweise in Wasserstoff- und Hydroxylionen:



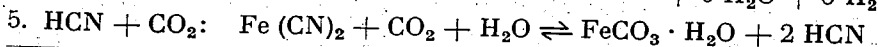
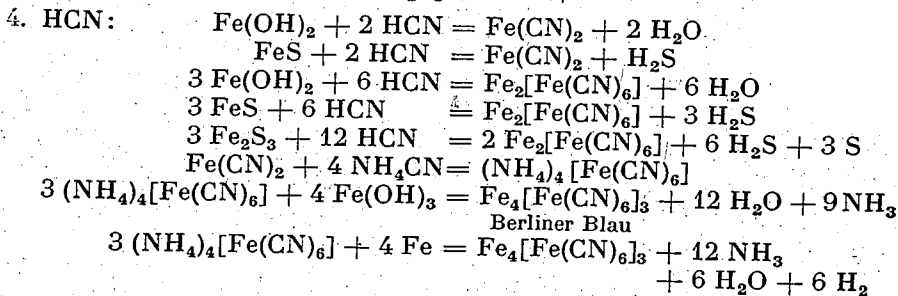
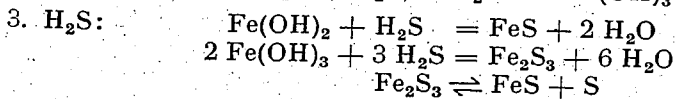
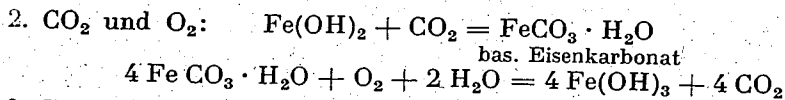
dissoziiert, es bildet sich Eisen-2-Hydroxyd



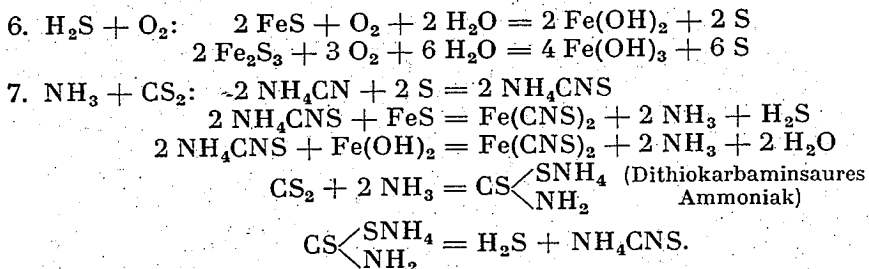
das bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff in Rost übergeht:



Infolge der Löslichkeit der sonstigen Korrosionsbildner vollziehen sich ferner folgende Reaktionen:



¹⁾ vergl. G. Schickorr, Ztschrft. f. Elektrochem. 42 (1936), S. 107.



Neben der Ausscheidung von Wasser ist damit die Anwesenheit von Sauerstoff von grundlegender Bedeutung für den Beginn von Korrosionsreaktionen. Eine Untersuchung von T. J. Finnigan, R. C. Corey und D. D. Jacobus¹⁾ ergab auch, daß die Korrosionswirkung des Sauerstoffs die der Kohlensäure um etwa das zwanzigfache übertrifft.

Die Untersuchung zahlreicher Rohrablagerungen im Gasinstitut ergab folgendes²⁾. Die Hauptmenge mit etwa 50—80% bildete Rost (Eisenoxyd). Der 5—15% betragende Gehalt an wasserlöslichen Salzen bestand aus Ammonium-, Cyanwasserstoff- und Schwefelverbindungen (Sulfiden, Sulfaten, Thiosulfaten, Rhodaniden). Weitere Bestandteile des Glühverlustes (insgesamt 20—45%) bildeten elementarer Schwefel, Kohlenstaub, ölige Kondensate und Harzablagerungen. Im einzelnen betrug der Gehalt an Berliner Blau 5,8—16,2%, an Ammoniak 0,6—1,5% an Schwefelwasserstoff bis 1,7% und an elementarem Schwefel sogar bis zu 56%.

Einige an das Gasinstitut eingesandte Rückstände aus den Rohleitungen waren besonders charakteristisch. Sie wiesen u. a. an den Bruchstellen deutlich zweierlei Schichten in horizontaler Richtung auf, die einerseits aus Schwefeleisen, andererseits aus Eisenoxyd bestanden und mit elementarem Schwefel stark durchsetzt waren. Ferner zeigten diese Rohrablagerungen an den verschiedensten Stellen ein glasiges und brüchiges Aussehen. Wenn auch hier nach der deutlichen Schichtung anzunehmen war, daß die Bildung dieser Ablagerungen einen längeren Zeitraum umfaßte, so ließen doch diese Feststellungen erkennen, daß der Gehalt an Schwefelverbindungen im Gas recht hoch gewesen sein mußte. Diese Entstehungsweise des Schwefels kann eine recht verschiedene sein. Er kann als Reaktionsprodukt aus Schwefelwasserstoff und Ammoniak entstanden sein derart, daß ein Teil des hierbei gebildeten Ammoniumpolysulfides durch den Sauerstoff des Gases unter Abscheidung von Schwefel in Thiosulfat und dieses unter Abspaltung von Schwefeldioxyd in Sulfat übergeführt wurde. Die Feststellung von Sulfatschwefel dürfte auf diesen Chemismus hinweisen. Es besteht aber

¹⁾ Ind. Eng. Chem. 27 (1935), S. 774.

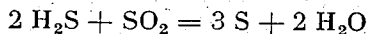
²⁾ K. Bunte und P. Struck, Gas- und Wasserfach 75 (1932), S. 87.

auch die Möglichkeit, wofür das oben angeführte Beispiel spricht, daß der Schwefelwasserstoffgehalt des Gases zunächst mit dem Eisen bzw. Eisenoxydhydrat in Reaktion tritt und Eisensulfide bildet (Fe_2S_3 , FeS), die dann durch Hinzutreten von Sauerstoff zu Eisenoxydhydrat und elementarem Schwefel gewissermaßen regeneriert werden. Durch weitere Oxydation kann sich natürlich auch Sulfatschwefel (FeSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ usw.) bilden.

Die zuweilen geäußerte Ansicht, daß es sich bei diesen zum Teil sehr schwefelreichen Ablagerungen um mitgerissene Gasreinigungsmasse handeln könnte, muß verneint werden, wenn nicht gleichzeitig Begleitstoffe des Eisenoxydhydrates in der Reinigungsmasse, wie Aluminiumoxyd, Titanoxyd oder Alkali festgestellt werden.

Die in den letzten Jahren immer häufiger beobachtete Erscheinung von Rohrablagerungen und Flugrostbildung steht im ursächlichen Zusammenhang mit der Verringerung des Kohlenwasserstoffgehaltes des Gases infolge der vermehrten Auswaschung des Benzols. Mit dem letzteren wird auch ein großer Teil der Schwerbenzole entfernt. Diese öligen Bestandteile des Gases überzogen früher die bereits vorhandene Rostschicht mit einem gleichmäßigen Überzug und verhinderten so ein allzu rasches Brüchigwerden und Ablättern derselben.

Rohransätze in Wassergasleitungen bestehen dagegen durchschnittlich zu 50—70% aus Kieselsäure, die durch Hydrolyse des bei der Wassergasbildung als Nebenreaktion gebildeten Siliziumwasserstoffes entsteht. Gleichzeitig abgelagerter elementarer Schwefel kann bei Wassergas ferner durch eine Wechselwirkung des bei der Wassergaserzeugung gebildeten Schwefelwasserstoffs und des beim Heißblasen gebildeten Schwefeldioxyds nach der Reaktionsgleichung



gebildet werden, wobei ebenfalls Wasser als Lösungsmittel eine grundlegende Voraussetzung bildet.

Erstmalig wurde die Trocknung des Stadtgases von L. Brémond¹⁾ vorgeschlagen. Die Gründe für die Errichtung einer Gastrocknungsanlage sind vor allem der Schutz des Rohrnetzes, der Zu- und Steigleitungen und der Gasmesser gegen Korrosion. Gleichzeitig werden betriebstechnische Vorteile beim nachfolgenden Auswaschen des Benzols und des Naphthalins aus dem getrockneten Gas infolge der Fernhaltung von Wasser vom Waschöl erzielt. Schließlich ergeben sich bei der Speicherung des getrockneten Gases in Scheibengasbehältern Vorteile. Bei nassen Behältern ist die Ausscheidung von kondensiertem Wasserdampf infolge der Abkühlung durch äußere Einflüsse unwesentlich. Bei Trockenbehältern vermögen jedoch Betriebsstörungen dann aufzutreten, wenn sich bei Frost das Wasser am Behältermantel als Eis niederschlägt.

¹⁾ Journ. f. Gasbel. 20 (1877), S. 431.

Je nach der Stärke der sich bildenden Eiskruste können Störungen im Scheibengang auftreten, die unter Umständen zu Gasdurchschlägen und damit zu Gefährdungen des gesamten Behälters führen.

Noch größere Bedeutung besitzt die Ausscheidung von wäßrigen Kondensaten bei der Verdichtung des Gases (vgl. Zahlentafel 2). Hierbei

Zahlentafel 2. Wasserdampfgehalt des Gases in Abhängigkeit von Druck und Temperatur*).

(kg Wasserdampfgehalt in 1000 m³ des gesättigten Gases.)

Druck	Temperatur °C						
	0	5	10	15	20	25	30
Atmosphärendruck	4,9	6,8	9,4	12,9	17,4	23,1	30,4
5 atü	0,82	1,13	1,57	2,15	2,90	3,85	5,07
10 »	0,45	0,62	0,85	1,17	1,58	2,10	2,76
15 »	0,31	0,43	0,59	0,81	1,09	1,45	1,90
20 »	0,23	0,32	0,45	0,61	0,83	1,10	1,45
25 »	0,19	0,26	0,36	0,50	0,67	0,89	1,17
30 »	0,16	0,22	0,30	0,42	0,56	0,75	0,98
35 »	0,14	0,19	0,26	0,36	0,48	0,64	0,84
40 »	0,12	0,17	0,23	0,31	0,42	0,56	0,74
45 »	0,11	0,15	0,20	0,28	0,38	0,50	0,66
50 »	0,10	0,13	0,18	0,25	0,34	0,45	0,60
100 »	0,05	0,07	0,09	0,13	0,17	0,23	0,30

*) Die Abweichungen von der Zustandsgleichung sind unberücksichtigt gelassen.

sollte in jedem Fall eine vollkommene Resttrocknung des Gases, und zwar auf der Seite der Verdichtung, stattfinden. Zahlreiche der verdichteten Gase, wie Stadtgas, Klärgas, Wassergas u. a. enthalten Spuren von Verunreinigungen, die genügen, um bei einer gleichzeitigen Ausscheidung von flüssigem Wasser allmählich eine Korrosion der Stahlflaschen oder der sonstigen Speicherbehälter herbeizuführen. Dabei ist noch zu beachten, daß infolge der Erhöhung des Gesamtdruckes der Teildruck der einzelnen gasförmigen Verunreinigungen und damit deren Löslichkeit in Wasser wesentlich ansteigt. Beispielsweise erhöht sich der Teildruck des Sauerstoffs, der zu 0,5% in einem Gas angenommen sei, bei dessen Verdichtung auf 300 at von 0,005 at auf 1,5 at, d. h. daß unter Zugrundelegung des Daltonschen Absorptionsgesetzes bei einer Temperatur von 20° die Löslichkeit des Wassers für Sauerstoff von 1,57 cm³ auf 471 cm³/l Wasser ansteigt. Das gleiche gilt auch für die sonstigen korrodierend wirkenden Gase, deren Löslichkeit in Wasser an sich bereits allgemein wesentlich größer ist als die des Sauerstoffs.

b) Aufwendungen für die Rohrnetzunterhaltung.

Im einzelnen wurden vor einigen Jahren vom Verfasser¹⁾ bei der Auswertung einer statistischen Erhebung des Gasinstituts die in der Zahlen-

¹⁾ H. Brückner und W. Ludewig, Gas- und Wasserfach 75 (1932), S. 509. Die Kosten für das Auspumpen und die Unterhaltung der Wassertöpfe, für die Be-

tafel 3 angegebenen Aufwendungen für die Rohrnetzunterhaltung ermittelt.

Zahrentafel 3.
Rohrnetzunterhaltungskosten, ihre Höhe und Verteilung.

		Durchschnittswert für Werke mit einer Jahresabgabe in Mio m ³		
		> 50	10—50	1—10
Kosten für das Auspumpen der Wassertöpfe	Pf. je 1000 m ³ Jahresabgabe	18,2	24,2	26,3
	Pf. je km Rohrnetzlänge	1820	1690	997
Reparaturen durch Korrosion am Rohrnetz	Arbeiterschichten im Jahr je km Rohrnetzlänge	1,26	1,75	1,03
	Pf. je 1000 m ³ Jahresabgabe	4,9	31,5	42,9
Beseitigung von Rost- und Naphthalinverstopfungen im Rohrnetz	Pf. je km Rohrnetzlänge	536	1607	2655
	Pf. je 1000 m ³ Jahresabgabe	13,0	13,9	12,8
Beseitigung von Rost- und Naphthalinverstopfungen an Laternen, Fernzündern usw.	Pf. je km Rohrnetzlänge	1275	1296	1302
	Pf. je 1000 m ³ Jahresabgabe	8,1	27,3	30,6
Ausblasen von Hausanschlüssen und Leitungen	Pf. je km Rohrnetzlänge	875	2120	1058
	Pf. je 1000 m ³ Jahresabgabe	31,5	66,3	41,3

Die gesamten Kosten der Instandhaltung des Rohrnetzes, die durch das Auspumpen der Wassertöpfe, die Beseitigung von Rost- und Naphthalinverstopfungen und Reparaturen infolge von Korrosionen bedingt sind, beziffern sich demnach zu etwa:

RM. 0,76/1000 m³ Abgabe bei Werken mit > 50 Mio m³ Jahreserzeugung,
RM. 1,63/1000 m³ Abgabe bei Werken mit 10—50 Mio m³ Jahreserzeugung,

RM. 1,54/1000 m³ Abgabe bei Werken mit 1—10 Mio m³ Jahreserzeugung.

Bei Annahme eines mittleren Aufwandes von RM. 1,00 für die Verteilung von 1000 m³ Gas ergeben sich bei einer jährlichen Gasabgabe von 3,5 Mia m³ eigenerzeugtem Stadtgas somit Kosten von insgesamt 3,5 Mio RM. für die Rohrnetzunterhaltung.

seitigung der Rohr- und Naphthalinverstopfungen und für Gasmesserschäden sind ferner von C. Harries (Gas Journal 180 (1927), S. 529) für ein englisches Gaswerk zu 0,329 Pf./m³ und von H. Kemmer (Gas- und Wasserfach 75 (1932), S. 269) für Berlin zu 0,114 Pf./m³ angegeben worden.

Der Rückgang der Rohrnetzunterhaltungskosten nach Einführung der Gastrocknung hat sich im praktischen Betrieb als sehr bedeutend erwiesen. So ging in Nottingham die Zahl der vierteljährlichen Störungen durch Rostablagerungen und Wasserausscheidungen bereits im zweiten Jahr in den Wintermonaten von 5000 auf 2000 zurück (vgl. Abb. 3). In San Diego¹⁾ in den Vereinigten Staaten wurde zwar nur ein

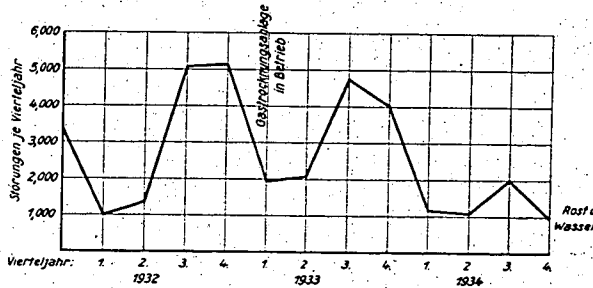


Abb. 3. Rückgang der Störungen bei der Gasverteilung durch Rostablagerungen und Wasserausscheidungen nach Einführung der Gastrocknung im Gaswerk Nottingham.

Teil des Versorgungsgebietes auf getrocknetes Gas umgestellt, dennoch nach Inbetriebnahme einer Gastrocknungsanlage durch Verdichtung und Kühlung die Zahl der Störungen durch Rost von 3738 auf 1268, der Störungen infolge von Wasserabscheidungen von 2640 auf 963 und der Störungen durch Naphthalinverstopfungen von 5009 auf 54 zurück.

Einen Überblick über die Schäden, die bei der Verteilung von feuchtem Gas an den Messern entstehen, hat die Auswertung umfangreicher statistischer Erhebungen des Gasinstituts durch den Verfasser²⁾ ergeben. Es zeigte sich, daß der Anteil der infolge von Rostschäden ausgewechselten Messer von der Gesamtzahl der ausgetauschten zwischen 20 und 30% liegt. Noch etwas höher ist der Prozentsatz der infolge von Schieberverschmierungen unbrauchbar gewordenen Messer. Die Schädigung der Trockengasmesser bei der Verteilung von feuchtem Gas ist schon längere Zeit bekannt³⁾.

Bei Verteilung eines getrockneten Gases ermäßigen sich daher die Aufwendungen für die Auswechslung der Messer erheblich, wenn auch allgemein gültige Zahlenwerte hierfür nicht angegeben werden können. So verringerten sich nach einem einjährigen Betrieb der Gastrocknungsanlage in Shrewsbury⁴⁾ die Aufwendungen für die Wiederinstand-

¹⁾ H. Barnes, Gas Age-Record 68 (1931), S. 441.

²⁾ Gas- und Wasserfach 77 (1934), S. 132.

³⁾ Vgl. J. G. Taplay, Gas World 69 (1918), S. 462; Report of Life of Meter Committee, Trans. of The Inst. of Gas Engineers 1919

⁴⁾ Gas Journal (London) 193 (1931), S. 797.

setzung von Trockengasmessern um 21,5%. In einem anderen Werk wurde festgestellt¹⁾, daß nach der Umstellung auf getrocknetes Gas von Jahr zu Jahr die Zahl der im Betrieb befindlichen zu niedrig anzeigenden Messer erheblich abnahm, und zwar nach einer dreijährigen Dauer von 31,7 auf 15,8%.

Eingehende vergleichende Untersuchungen über den Einfluß von feuchtem und getrocknetem Gas auf günstig und ungünstig aufgestellte Trockengasmesser haben W. Schroth und W. Konrad²⁾ durchgeführt. Je drei Serien von je fünf trockenen Gasmessern waren einerseits in einem auf etwa 20° gehaltenen Raum aufgestellt, andererseits im Freien. An jedem Aufstellungsort wurde die eine Reihe mit ungetrocknetem Gas und die zweite und dritte Reihe mit getrocknetem Gas betrieben. In der dritten Reihe erfolgte in gewissen Abständen eine Einspritzung von zerstäubtem Paraffinöl, um die gegebenenfalls auftretenden Schädigungen des Gasmesserleders durch Austrocknen zu verhindern. Das Ergebnis war, daß alle Gasmesser im warmen Raum auch bei Betrieb mit nassem Gas keine Schädigungen zeigten, während die im Freien aufgestellte Reihe bei Betrieb mit nassem Gas in regelmäßigen Zeitabständen vollständig ersoffen war. Die im Freien aufgestellten, mit trockenem Gas betriebenen Reihen waren wiederum vollständig unversehrt, und es war nach etwa 50000 m³ Gasdurchgang durch jeden einzelnen, auch bei den ohne Öleinspritzung betriebenen Messern, keinerlei Schädigung festzustellen.

Bei der Gastrocknung ist keine vollständige Entfernung des Wasserdampfgehaltes erforderlich. Es genügt die Verminderung auf einen Taupunkt, der wenig unter der Erdboden- bzw. Lufttemperatur liegt. Da die Lufttemperatur im Sommer zumeist höher ist als die Bodentemperatur in etwa 1 m Tiefe, im Winter dagegen tiefer, muß die Gastrocknung nach der niedrigeren der beiden eingestellt werden. Dies gilt jedoch nur, wenn die Fortleitung des Gases unter normalem Druck erfolgt. Die tiefsten Temperaturen sind je nach der mittleren Temperatur der entsprechenden Jahreszeit und der Verlegungstiefe verschieden, sie dürften in Deutschland im Sommer +4° und im Winter -4° nicht unterschreiten, häufig sind sie sogar noch erheblich höher. Daraus ergibt sich im Sommer und im Winter ein Wassergehalt von 6,4 bzw. 3,3 g/m³.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn das Gas zwecks Speisung einer Fernleitung verdichtet werden muß. Wird beispielsweise ein bei +4° mit Wasserdampf gesättigtes Gas (6,4 g/m³) auf 1 atü verdichtet, so steigt der Wasserdampfgehalt auf $2 \cdot 6,4 = 12,8$ g/m³ an, d. h. der Taupunkt erhöht sich auf +15°. Um den Taupunkt auf +4° zu halten, ist es daher erforderlich, das unter normalem Druck stehende Gas bis auf

¹⁾ Gas Journal (London) 195 (1931), S. 542.

²⁾ Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 100.

einen Restwassergehalt von 3,2 g (Taupunkt — 4,8°) zu trocknen. Wenn die Speicherung des Gases in Druckbehältern erfolgt, kann es wirtschaftlicher sein (beispielsweise bei der Trocknung mit Kieselsäuregel), die Trocknung nach der Verdichtung vorzunehmen.

Die Gastrocknung hat ferner Einfluß auf den sog. »Gasverlust«. Die Trocknung führt zu einer Verminderung des Gasvolumens um 1,5% im Jahresdurchschnitt. Um den Ausfall dieser Gasmenge zu decken, müßten rd. 1,5% mehr Kohle entgast werden. Der Wasserdampf stellt jedoch ähnlich dem Stickstoff ein Inertgas dar, es erhöht sich demnach der Heizwert des Gases. Um diesen auf gleicher Höhe zu halten, muß dem Steinkohlengas mehr Wassergas (gegebenenfalls Generator- oder Rauchgas) zugemischt werden, wodurch sich die Ausbeute an Mischgas erhöht. Für ein Gas mit $H_0 = 4400 \text{ kcal/m}^3$ bedeutet dies eine Steigerung des Wassergasanteils um 4,2%, so daß an Stelle eines Mehraufwandes an Kohle eine geringe Einsparung tritt.

Die Vorteile einer Trocknung des Stadtgases, die nur bis zu einem Taupunkt durchgeführt zu werden braucht, der der jeweilig niedrigsten Rohrnetztemperatur entspricht, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Verminderung von Wasserausscheidungen und damit Einsparung der Kosten für das Auspumpen der Wassertöpfe, die zwischen 18,2 bei den größeren, 24,2 bei den mittleren und 26,3 Pf./1000 m³ Jahresabgabe bei den kleineren Werken betragen. Die Wassertöpfe dienen dann nur noch dazu, Undichtigkeiten des Rohrnetzes, soweit es im Grundwasser liegt, anzuzeigen.
2. Wegfall der Innénkorrosionen im gesamten Rohrnetz und damit Verminderung der Gasverluste.
3. Verminderung des Eintritts chemischer Reaktionen von Gasbestandteilen, die zur Bildung von Schwefelwasserstoff usw. führen können.
4. Wegfall von Frostschäden, insbesondere in Reglerstationen, bei Laternen und nur wenig geschützten Leitungen. Dies ist für die Sicherheit der Gasbeleuchtung und bei Reglerorganen aus luftschutstechnischen Gründen von besonderer Wichtigkeit.
5. Möglichkeit weitestgehender Verwendung von Stahlrohren als Rohrnetzmaterial sowie von geschweißten Rohrverbindungen und damit Erniedrigung der Kapital- und Unterhaltungskosten.
6. Höherer mittlerer Gasdruck im Gesamtrohrnetz infolge Beseitigung der Querschnittsverengungen und Verminderung der Reibungsverluste.
7. Verminderung der Inertbestandteile um etwa 1,5 Vol.-% und damit Erniedrigung der je Wärmeeinheit geförderten Gasmenge.
8. Herabsetzung der Gasmesserkorrosionen und damit der Menge falsch gemessenes Gas.
9. Vermeidung der Bildung von Wasser-Teeremulsionen bei wasserlosen Gasbehältern und Beseitigung der Einfriergefahr.
10. Längere Lebensdauer der Regler und Messer und geringere Instandsetzungskosten.

Den Vorteilen der Gastrocknung stehen zunächst einige Nachteile gegenüber, die jedoch unwesentlich sind und sich leicht beheben lassen.

Das trockene Gas kann infolge Entwässerung des Rohrnetzes bei nicht einwandfreien Dichtungen deren Austrocknung bewirken und zu Undichtigkeiten Anlaß geben. Im Rohrnetz abgelagerter Rost kann bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten als Flugstaub mitgerissen werden und so Störungen in Reglern, Messern, Zündern und Gasgeräten verursachen. Über Größe und Menge dieser Staubteilchen wurden in Portsmouth¹⁾ folgende Feststellungen gemacht. Die Staubmenge betrug bei einer Gasgeschwindigkeit von etwa 3 cm/s 0,035 g/m³, wobei die Teilchen durch ein 200-Maschensieb nicht zurückgehalten werden konnten. Diese Wanderung von Roststaub macht sich vor allem in der ersten Zeit in Steigleitungen unangenehm bemerkbar. Es hat sich jedoch allgemein gezeigt, daß nach einer entsprechenden Reinigung dieser Leitungen, in denen der Staub sich ansammelt, etwa binnen Jahresfrist die Schwierigkeiten verschwinden oder mindestens stark zurückgehen. Zudem tritt die gleiche Staubwanderung häufig auch bei der Umstellung auf Ferngasbezug oder bei vollständiger Benzol- auswaschung aus dem Gas ein. Ferner besteht die Möglichkeit, daß die Strickdichtungen in den Muffen austrocknen und sich damit die Gasverluste erhöhen. Zur Bekämpfung dieser Schwierigkeiten hat sich die Vernebelung geringer Mengen von Öl zum Gas, wie beispielsweise von Neutralöl durch die Berliner Städtischen Gaswerke A.-G., oder auch die Rohrspülung²⁾ als geeignet erwiesen. Die Rohrspülmittel³⁾ sollen ein sehr gutes Kriechvermögen an den Rohrwandungen aufweisen, den Rost binden und gleichzeitig die Stricke verkleben oder zum Quellen bringen. Sie bestehen daher im wesentlichen aus niedrigviskosen Ölen von sehr geringer Flüchtigkeit und Oberflächenspannung. Carboseal⁴⁾ enthält ferner höherwertige Alkohole, die infolge ihrer Hygroskopizität ein ausgeprägtes Quellvermögen für Dichtungsstricke besitzen.

Bei Stadtgas, das infolge einer zu starken Rauchgasansaugung unzulässig hohe Anteile an Inertgasen und damit an Stickoxyd enthält, können nach Einführung der Stadtgastrocknung die Störungen durch die Ablagerung von Harznebeln zunehmen (vgl. S. 40). Bei der Speisung eines Rohrnetzes mit feuchtem Gas wirken die Harznebel als Kerne für den kondensierenden Wasserdampf und werden mit diesem niedergeschlagen. Nach der Gastrocknung kommt die Selbstreinigung in Wegfall, so daß die Träger der Harzbildung durch andere Maßnahmen im Gang der Gasaufbereitung entfernt werden müssen.

Eine weitere Schwierigkeit hinsichtlich der Ausscheidung von Harznebeln wurde in Stuttgart nach Inbetriebnahme der Gastrocknung mit Kalziumchloridlage beobachtet. Die abgelagerten Harze enthielten

1) Gas Journal 187 (1929), S. 133.

2) P. Lechler, DRP. 671 824.

3) K. Bunte und P. Schenk, Gas- und Wasserfach 82 (1939), S. 349.

4) D. B. Williams, Gas Age 83 (1939), Nr. 11.

stets geringe Mengen an Kalziumchlorid¹⁾, das die Harznebelbildung selbst bei einem sehr geringen Stickoxydgehalt in starkem Maße beschleunigte oder vielleicht überhaupt auslöste. Erst eine nahezu vollständige Entfernung des Stickoxydes aus dem Gas im Gang der Trocknung vermochte diesen Störungen zu begegnen.

Als Nachteil der Gastrocknung sind bei Verwendung nasser Gasmesser die dauernden Wasserverluste zu benennen, falls solche Messer überhaupt noch zur Verwendung gelangen. Es ist in diesen Fällen erforderlich, das Wasser durch ein niedrigviskoses Öl, wie z. B. Gasöl, zu ersetzen oder es mit diesem abzudecken.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes: Die Vorteile der Gastrocknung gegenüber einer Verteilung von feuchtem Gas sind unbestritten. Infolge des Wegfalles von Wasserabscheidungen werden erhebliche Beträge für die Rohrnetzunterhaltung eingespart. Sie lassen sich zahlenmäßig nur zum Teil erfassen und dürften insgesamt etwa 0,1 bis 0,2 Pf./m³ Gas betragen. Von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist ferner die Erhöhung der Sicherheit in der Gasversorgung. Mit vollem Recht hat daher W. Schroth²⁾ kürzlich darauf hingewiesen, daß zur Zeit die Frage der Gastrocknung außerordentlich wichtig ist und bei Belassung der bisherigen Zustände die Rohrleitungen und sonstige Betriebs-einrichtungen in vielen Fällen gefährdet sind.

c) Einschaltung der Gastrocknung in die Gasaufbereitung.

Bei der Festlegung der Einschaltung der Gastrocknung in den Gang der Gasaufbereitung ist folgendes zu beachten. Zunächst soll das Verfahren der Wasserdampfentfernung durch Tiefkühlung mit einem Absorptions- oder Adsorptionsmittel möglichst wenig durch größere Verunreinigungen gestört werden. Wenn das Gas noch Ammoniak enthält, bildet dieses beispielsweise mit Kalziumchlorid Ammoniumchlorid und schlammförmig sich ausscheidendes Kalziumkarbonat; bei dem Adsorptionsverfahren wird Kieselsäuregel in Ammoniumsilikat übergeführt, so daß in beiden Fällen Verluste eintreten. Ebenso ist die Aufstellung einer Gastrocknungsanlage vor der Schwefelreinigung unzuweckmäßig. Getrocknetes Gas würde einerseits die Reinigungsmasse durch Entzug der Feuchtigkeit sehr rasch austrocknen und damit unwirksam machen, andererseits seinen Taupunkt durch Aufnahme von Massefeuchtigkeit und des bei der Sulfidbildung freiwerdenden Wassers erheblich erhöhen. Aus diesen Gründen kommt die Aufstellung der Gastrocknungsanlage erst hinter der Schwefelreinigung in Betracht, und zwar, wie oben ausgeführt, vor der Benzolanlage bzw. vor den Gasbehältern.

¹⁾ Eine Verstäubung von Kalziumchlorid wurde auch bereits früher von F. W. Sperr jr., Gas Age-Record 60 (1927), S. 985 beobachtet.

²⁾ Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 98.

Die Aufstellung der Gastrocknungsanlage vor dem Stationsgasmesser erfordert, daß dieser nicht mehr Wasser als Füllflüssigkeit enthalten darf. Dieses muß vielmehr durch ein Öl von geringer Viskosität, wie z. B. leichtes Gasöl, ersetzt werden. Zweckmäßig wird bei Neubauten dabei das Gasmessergehäuse aus geschweißtem Schmiedeeisen ausgeführt, da bei einem aus Gußplatten zusammengesetzten Gehäuse das Dichthalten der Fugen gegenüber Öl Schwierigkeiten bereitet. Bei der Speicherung des Gases in nassen Behältern muß das Sperrwasser mit Öl abgedeckt werden. Die Diffusion des Wassers durch dieses ist sehr gering und es besteht nicht die Gefahr einer erneuten erheblichen Aufsättigung des Gases mit Wasserdampf.

Dabei ist darauf zu achten, daß das Öl trotz einer geringen Oberflächenspannung sehr hochsiedend sein soll. Es sind Fälle bekannt geworden, in denen das Öl in einer verhältnismäßig kurzen Zeit, in zwei bis drei Jahren, nahezu völlig verdampft war. Eine Abhilfe ermöglicht die Verwendung von Imunol (Hersteller Fa. P. Lechler, Stuttgart). Nach Untersuchungen der Staatl. Chem. Anstalt des Landesgewerbeamtes in Stuttgart¹⁾ bietet Imunol gegenüber Mineralöl einen etwa zehnmal wirksameren Schutz gegen eine Wiederaufnahme von Wasserdampf durch das Gas. Ferner sind Verdampfungsverluste bei Imunol nur sehr gering. Es ist jedoch darauf zu achten, daß bei Regengüssen das in die Fassen gelangende Wasser nicht nach innen abläuft, sondern an der äußeren Behälterwandung abgeführt wird.

Nach den von H. Pippig²⁾ gesammelten Erfahrungen beträgt bei Überschichtung des Sperrwassers mit einer 30 mm hohen Imunolschicht die Wiederaufsättigung des Gases mit Wasserdampf nur durchschnittlich 3—12% der theoretisch möglichen.

Eine Eingliederung der Trocknungsanlage zwischen den Gasbehältern und Druckreglern dürfte nur in Ausnahmefällen zweckmäßig sein. Sie hat vor allem den erheblichen Nachteil einer ungleichmäßigen Belastung infolge der Schwankungen in der Gasabgabe. Es ist andererseits nicht erforderlich, die Leistung der Anlage genau nach der höchsten stündlichen Abgabe zu bemessen. Auf diese folgen wieder Stunden der Unterbelastung, die einen Ausgleich der Wirkungsweise herbeiführen werden. Zu beachten ist ferner, daß die Nachschaltung der Trocknungsanlage hinter den Stationsgasmesser eine Korrektur der Menge der Gaserzeugung erforderlich macht, da das getrocknete Gas infolge des Wasserdampfentzuges ein geringeres Volumen besitzt als das feuchte Gas.

¹⁾ Vgl. R. Mezger und F. Pistör, Gas- und Wasserfach 73 (1930), S. 196; vgl. ferner H. Kemmer und M. Raschig, Gas und Wasserfach 78 (1935), S. 553.

²⁾ Erfahrungsaustausch der Chemiker der Gaswerke 1934, S. 30.

2. Gastrocknungsverfahren.

Zur Herabsetzung des Wasserdampfgehaltes im Gas auf einen Restgehalt, der Kondensationen im Rohrnetz und in den sonstigen Einrichtungen ausschließt, bestehen verschiedene Möglichkeiten. Sie können in folgende Verfahrensgruppen unterteilt werden:

- a) Tiefkühlverfahren, gegebenenfalls bei gleichzeitiger Druckerhöhung,
- b) Absorptionsverfahren,
- c) Adsorptionsverfahren.

a) Tiefkühlverfahren.

Eine Verbindung von Gastrocknung und Feinreinigung stellt die Tiefkühlung des Gases dar. Sie kann durch entsprechende betriebliche Maßnahmen auf jeden gewünschten Taupunkt für Wasser- und Naphthalindampf eingestellt werden. Gleichzeitig werden, begünstigt durch die tiefe Temperatur, in dem ausgeschiedenen Wasser restliche Mengen sonstiger Verunreinigungen, wie von Cyanwasserstoff und Ammoniak, gelöst.

Die Trocknung des Gases kann entweder durch direkte Kühlung des Gases mit einer Kühllösung oder indirekt in einem Röhrenkühler erfolgen, dessen Rohre von dem Kälteträger um- oder durchflossen werden. Je nach dem erforderlichen Taupunkt ist dieses Verfahren ein- oder mehrstufig durchzuführen. Für Temperaturen oberhalb 0° genügt die erstere Verfahrensweise, bei einer wesentlich schärferen Trocknung muß eine indirekte Kühlung nachgeschaltet werden. Die gleiche Wirkung wird durch eine Verdichtung des Gases erreicht, die jedoch zusätzlich eine Abführung der Verdichtungswärme erforderlich macht.

Entsprechende Gaskühl- und Trocknungsverfahren finden Anwendung bei der Tiefkühlung des Gases, z. B. in Verbindung mit einer Gaszerlegung nach dem Lindeverfahren¹⁾ oder bei der Entnaphthalinung von Gas unter Druck nach dem Verfahren von A. Pott und H. Broche (vgl. S. 53).

Im Kokerei- und Gasbetrieb ist das Tiefkühlverfahren zur Gastrocknung erstmalig von F. Lenze und Rettenmaier²⁾ auf den Werken in Hamborn und Alsdorf zur Ausführung gelangt, wobei als Kühlflüssigkeit ein auf 0 bis —5° vorgekühltes Ammoniakwasser dient. Das von der Teervorlage kommende Rohgas wird in Luft- und Wasserkühlern auf etwa 25—20° gekühlt und dann in einem Regenkühler mit dem vor-

¹⁾ Vgl. Handbuch der Gasindustrie Bd. III, 2. Teil, S. 208; Bd. VI, 2. Teil, S. 147.

²⁾ Gas- und Wasserfach 69 (1926), S. 690; 74 (1931), S. 1169; 75 (1932), S. 541; vgl. ferner F. Steding, Gas- und Wasserfach 75 (1932), S. 164.

gekunten Ammoniakwasser behandelt. Dieser regenkübler enthält nur eine Verteilungsvorrichtung für das Ammoniakwasser und eine Schicht von Raschigringen am Austrittsstutzen, sonst ist er leer. Das Gas verläßt diesen Kühler mit 0 bis -2° . Zur Entfernung letzter Ammoniakreste wird das Gas in einem Skrubber noch mit ebenfalls vorgekühltem Frischwasser gewaschen. Hierzu werden für 100 m^3 Gas 3—5 m^3 Frischwasser benötigt. Das tiefgekühlte Gas ist teerfrei, enthält etwa 2 g Ammoniak/ 100 m^3 und etwa 1—3 g Naphthalin/ 100 m^3 . Sein Taupunkt liegt bei rd. 0° . Die vom Regenkübler und Skrubber kommenden Waschwässer liefern ein 4—6proz. Ammoniakwasser, das wieder gekühlt wird und erneut zur Beschickung des Regenküblers dient. Der ständige Zuwachs durch Kondensation aus dem Gas und dem verwendeten Frischwasser geht in die Ammoniakfabrik. Die erforderliche Kühlanlage — ein in sich geschlossener Ammoniak-Wasser-Kreislauf — kann mit Abwärme betrieben werden, z. B. kann hierzu die fühlbare Wärme des Rohgases (125°) Verwendung finden. Um das Gas von 25° (20°) auf 0° herunter zu kühlen, müssen je 1 m^3 21,8 (15,8) kcal zusätzlich 2 kcal für die Lösungswärme des Ammoniaks entzogen werden. Die Kosten der Tiefkühlung werden mit 87,9 Pf./ 1000 m^3 angegeben. Diesen Kosten steht eine Einsparung bei der Teerscheidung, Ammoniakauswaschung und Naphthalinauswaschung gegenüber. Die Ergebnisse zeigten, daß durch die Abscheidung der Schwerbenzole bei der Tiefkühlung auch eine weitgehende Entfernung des Naphthalins erzielt wird, so daß eine weitere besondere Naphthalinwäsche nicht erforderlich ist.

Bei der geschilderten Einschaltung der Tiefkühlung in den Reinigungsgang des Gases nimmt dieses bei der nachfolgenden Trockenreinigung wieder Wasser aus der Reinigungsmasse durch Umsetzung des Schwefelwasserstoffs auf. Soll aber trockenes Gas an den Verbraucher abgegeben werden, so ist eine Einschaltung dieser oder einer zweiten Tiefkühlanlage hinter der Trockenreinigung zwischen Stationsgasmesser und Gasbehälter erforderlich.

Im Gaswerksbetrieb hat das Kühlverfahren von Lenze erstmalig in Mainz¹⁾ Anwendung gefunden. Auf diese Weise war es möglich, die Gasaufbereitungsanlage so weit zu entlasten, daß deren Leistungsfähigkeit von täglich 98000 auf 160000 m^3 Gas gesteigert werden konnte. Trotz Erhöhung der täglichen Gasabgabe um 60%, bedingt durch den Anschluß Wicsbadens an das Gaswerk in Mainz nach Gründung der Kraftwerke Mainz-Wiesbaden A.-G., gelang es auf diese Weise, eine zusätzliche Aufstellung von Teerscheidern, Ammoniakwäschern, Trockenreinigern, Nachkühlern, eine Vergrößerung der Teer- und Ammoniakwassergruben und eine Erweiterung der Ammoniakverdichteranlage zu vermeiden. Die Eingliederung der Anlage erfolgte in den normalen

¹⁾ H. Pippig, Gas- und Wasserfach 77 (1934), S. 346.

Gang der Gasaubereitung auf der Druckseite als Regenkühler (Kühlstufe I) hinter der Teerscheidung und dem Schlußkühler, als indirekter Kühler zur Gastrocknung (Kühlstufe II) hinter der Trockenreinigung.

In der Kühlstufe I erfolgt die Beregnung des Gases mit Ammoniakwasser, das mittels einer Ammoniakverdichtungsanlage auf -7° gekühlt worden ist. Es wird in einem Großraumkühler verbraucht und fällt als feiner Regen in den Sumpf des Kühlers nieder. Aus diesem fließt die Kältelösung im Eigengefälle nach dem Verdampfer zurück, um nach Abgabe der im Gaskühler aufgenommenen Wärme im Kreislauf erneut Verwendung zu finden. Im Regenkühler strömt das Gas dem Regenfall der Kältelösung entgegen, gibt dabei seine fühlbare Wärme an diese ab und tritt mit einer Temperatur von -4° C aus. Bei der Abkühlung des Gases werden Ammoniak, Naphthalin, höher siedende Leichtöle, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd und Wasser von der im Kreislauf befindlichen Kältelösung aufgenommen und abgeführt. Das Naphthalin wird durch das gleichzeitig ausgeschiedene Leichtöl gelöst, Ammoniak, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff entsprechend dem Teildruck bei -4° C durch das anfallende Wasser aufgenommen. Das Kondensat vermehrt die umlaufende Menge der Kältelösung. Die hierdurch entstehende Überschussmenge fließt vom Verdampfer nach Scheidegefäßen, in denen eine Trennung in Ammoniakwasser und Leichtöl erfolgt. Wichtig ist, daß in der bewegten Kältelösung Leichtöl im Überschuß vorhanden ist, damit ausgeschiedenes Naphthalin auf alle Fälle in Lösung gehalten wird, da es sonst als feste Phase sofort die Düsen verstopft. Dies wird durch Abziehen der überschüssigen Lösung am Boden des Verdampferbehälters erreicht. Trotz starker Strömung der Kältelösung im Verdampfer stellt sich ein Gleichgewicht ein, das bei ungefähr 97% Ammoniakwasser und 3% Leichtöl liegt. Beim Umpumpen der Kältelösung wirkt das emulsionsartig in ihr befindliche Leichtöl als Waschlösung und ändert sich in der Zusammensetzung bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes. Es werden dabei nach dem Plankschen Gesetz niedriger siedende Kohlenwasserstoffe trotz ihres höheren Sättigungsdruckes aufgenommen.

Die Anreicherung der Kältelösung mit Ammoniak ist bis zu 14% NH_3 möglich, wird aber im Betrieb aus betriebstechnischen Gründen auf nur 12% gehalten, denn bei einer Konzentration von 14% NH_3 bildet sich an den Rohrsystemen der Verdampfer und den Düsen steinhartes Ammoniumkarbonat, das zu Betriebsstörungen führt. Demzufolge wird die NH_3 -Konzentration in der Kältelösung durch Zugabe von Frischwasser bis auf 12% NH_3 herabgedrückt. Bei dieser Betriebsweise verläuft der Reinigungsprozeß störungsfrei. Der Wirkungsgrad der Reinigung ergibt sich aus den nachfolgend angegebenen Mittelwerten der Betriebsergebnisse:

Probenentnahmestelle	Naphthalin g/100 m ³	Ammoniak g/100 m ³	Schwefel- wasserstoff g/100 m ³	Teer g/100 m ³
Gaseingang Regenkühler	45,00	547,0	0,605	36,60
Gasausgang Regenkühler	1,54	98,8	0,551	2,17
Abscheidung im Regenkühler				
a) in g/100 m ³	43,46	448,2	0,054	34,43
b) in % der ursprünglichen Menge	97	82	9	94

Wenn auch nach den gewonnenen Erfahrungen die Abscheidung von Teer im Regenkühler ausreichend erfolgte, so konnte doch durch Verschaltung der vorhandenen Teerscheider als Grobscheider der Teergehalt des aus dem Regenkühler austretenden Gases schließlich auf 0,14 g/100 m³ herabgedrückt werden.

Das nach der Behandlung im Regenkühler im Gas verbleibende Ammoniak von etwa 82 g/100 m³ wird in den nachgeschalteten, mit Frischwasser beschickten Standardwäschern bis auf 0,076 g/100 m³ ausgewaschen. Hierzu genügt die Anwendung eines entsprechend groß bemessenen Wäschers. Hierbei wird das mit einer Temperatur von + 12° C in den Wäscher eintretende Wasser durch das tiefgekühlte Gas auf + 7° C abgekühlt. Dank des Tiefkühlverfahrens, bei dem die Hauptmenge des Ammoniaks als 12proz. Lösung anfällt, hat sich die Konzentration des Rohwassers in den Gruben verdoppelt, wodurch die für eine Gaserzeugung von 100000 m³/Tag bemessenen Gruben und Verdichtungsanlagen ohne weiteres auch für eine Gasmenge von 160000 m³/Tag ausreichen.

Die Leistungsfähigkeit der Trockenreinigungsanlage ließ sich auf diesem Wege ebenfalls erheblich steigern. Ferner konnte infolge der weitgehenden Entfernung der Teernebel und des Naphthalins der Verbrauch an Reinigungsmasse je 100000 m³ Gas von 1,63 auf 1,29 t, d. s. 21 %, gesenkt werden.

In der Trockenreinigung nimmt das gekühlte Gas das aus Schwefelwasserstoff gebildete Wasser, den eingeblasenen Dampf und zum Teil den Wassergehalt der Masse wieder auf und verläßt sie mit einem Taupunkt von + 20° C. Das in der Trockenreinigung vom Gas wieder aufgenommene Wasser wird in einer anschließend eingeschalteten zweiten Trockenanlage soweit ausgeschieden, als dies zur Erzielung eines trockenen Niederdruckgases erforderlich ist. Die Vorhaltung des Kältebedarfs hierfür war auf die Bemessung der Kälteanlage ohne wesentlichen Einfluß, weil im Winter das für die Nachkühlung zur Verwendung gelangende Rheinwasser (+ 1 bis + 5° C) den Kältebedarf des Regenkühlers gegenüber dem Sommerbedarf so herabsetzt, daß der höhere Kältebedarf für die Trocknung des Gases im Winter zur Verfügung steht.

Als Kälteträger dient in dieser zweiten Kühlstufe Natriumchloridlösung, die in einem Ammoniakverdampfer gekühlt und deren Konzentration den Kühltemperaturen angepaßt wird. Eine Einengung der Sole findet nicht statt, der entstehende Überschuß fließt vielmehr ungenutzt ab und das verlorengelassene Kochsalz wird ersetzt.

Eine weitere Gastiefkühlanlage gelangte auf dem Gaswerk Würzburg¹⁾ zur Aufstellung. Diese zeigt in ihrem Aufbau gegenüber der Anlage in Mainz aus betrieblichen Gründen verschiedene Änderungen. Die erste Kühlstufe mit der Vorreinigung des Gases ist dabei weggefallen, es findet nur hinter der üblichen Gasaufbereitung im Anschluß an die Trockenreinigung eine Berieselung des Gases mit gekühlter Natriumchloridsole statt. Wie die Abb. 4 zeigt, besteht die Anlage aus einem Kälteerzeugungsteil und einem Gaskühlteil. Im ersteren wird in einem mit Abdampf beheizten Verdampfer aus wäßriger Ammoniaklösung das Ammoniak abgetrieben, in einem Kondensator durch Kühlung verflüssigt und daraufhin über ein Reglerventil dem Verdampfer zugeleitet, in dem die umlaufende Natriumchloridlösung je nach Erfordernis bis auf -10° gekühlt werden kann. Das Ammoniakgas wird in der aus dem Abtreiber abfließenden und in einem Wärmeaustauscher gekühlten schwachen Lösung wieder absorbiert und als konzentrierte Lösung über eine Lösungspumpe in den Abtreiber zurückgeführt.

Die gekühlte Natriumchloridlösung wird mittels einer Pumpe auf den Regenkühler gedrückt, in diesem versprüht und das Gas auf die gewünschte Temperatur herabgekühlt. Die Kälteleistung kann durch entsprechende Einstellung des Ventils vor dem Verdampfer beliebig geregelt werden.

Mit reiner Natriumchloridsole war es nur möglich, den Wasserdampfgehalt gemäß der Erniedrigung der Gastemperatur auf das gewünschte Maß herabzusenken. Das Naphthalin schied sich nur zum Teil in feinsten Flockenform ab und gelangte zum Sammelbecken der Sole, an deren Oberfläche es zum größten Teil zu Klumpen zusammenbackte, wobei einzelne in den Solekreislauf gelangende Stücke zu sehr unangenehmen Verstopfungen des Düsenkopfes führten. Erst bei Kühltemperaturen unterhalb -3° fielen aus dem Gas, das keiner Benzol- auswaschung unterworfen war, genügende Mengen von Benzolkohlenwasserstoffen aus, um das Naphthalin aufzulösen, und erst unterhalb einer Kühltemperatur von -5° entsprach der restliche Naphthalin- gehalt im Gas dem zugehörigen Sättigungsdruck.

Allein durch Kühlung des naphthalinhaltigen Gases mit Natriumchloridsole ist es somit nicht möglich, das Naphthalin bis auf die zur jeweiligen Temperatur gehörenden Sättigungsmengen auszuschcheiden,

¹⁾ Kammerer, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 101; E. Schön, Gas- und Wasserfach 81 (1938), S. 870.

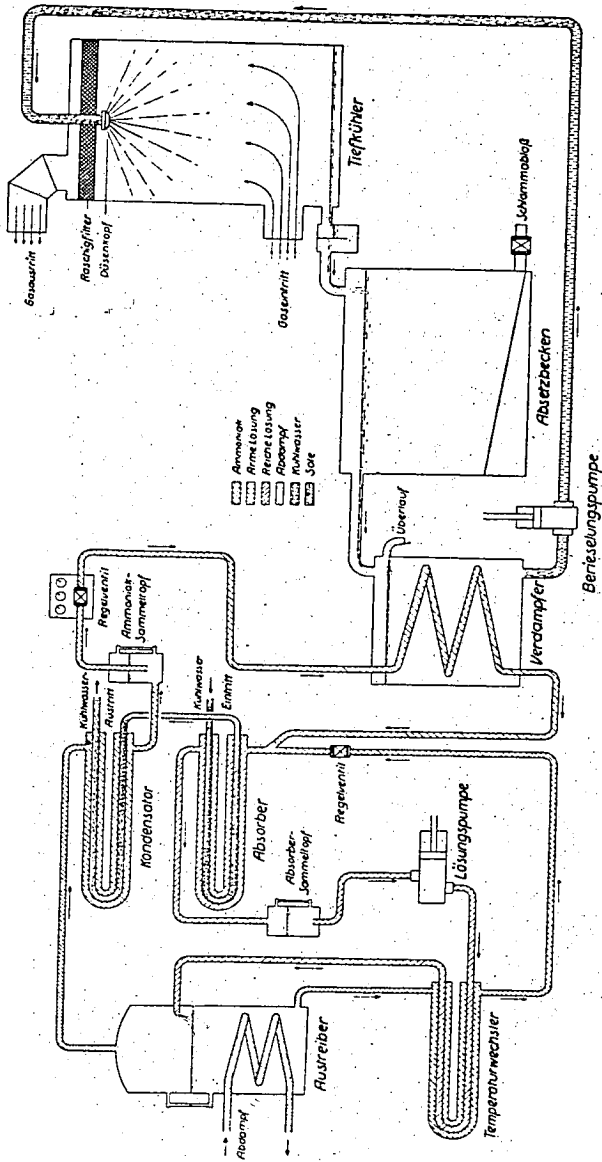


Abb. 4. Schematische Darstellung der Gasstückkühlanlage im Gaswerk Würzburg.

es sei denn, daß gleichzeitig mit der Kühlung genügende Olmengen ausfallen. Da in den Wintermonaten andererseits ein Taupunkt des Gases von etwa -5° eingehalten wird, bestehen in diesem Zeitabschnitt keine Schwierigkeiten. In den Übergangs- und Sommermonaten ist dagegen die Zugabe eines Naphthalinwaschöls erforderlich, das mit der Kühlsole zusammen umgepumpt wird. Die gleiche Maßnahme wäre auch zu treffen, wenn das Verfahren für die Trocknung von naphthalinhaltigen entbenzoltten Gasen dienen soll.

b) Absorptionsverfahren.

Die Verfahren der Gastrocknung durch Absorption des Wasserdampfes beruhen auf den hygroskopischen Eigenschaften gewisser Lösungen, insbesondere von konzentrierter Schwefelsäure, Glycerin, Kalziumchlorid-, Magnesiumchlorid- oder Natriumrhodanidlösungen. Die Teil-

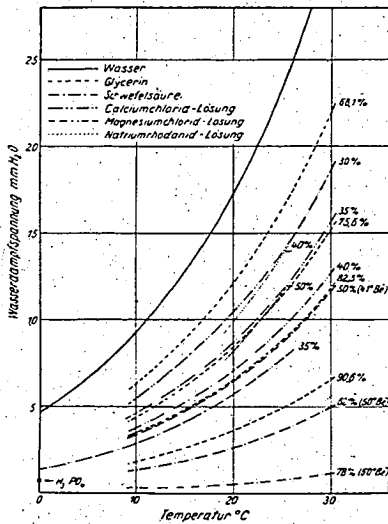


Abb. 5. Sättigungsdrucke des Wasserdampfes über hygroskopischen Lösungen.

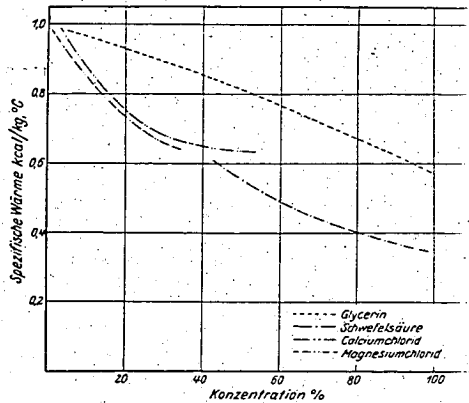


Abb. 6. Spezifische Wärmen verschiedener Absorptionslösungen für die Gastrocknung.

drucke des Wasserdampfes über diesen Lösungen sowie deren spezifische Wärmen und Zähigkeiten sind in den Abb. 5 und 6 wiedergegeben.

Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften allein ergibt sich folgende Brauchbarkeit der einzelnen Stoffe: Aus Abb. 5 geht hervor, daß Schwefelsäure von 60° Bé den niedrigsten Sättigungsdruck für Wasserdampf hat, der auch bei einer Verdünnung auf eine 50° -Bé-Säure noch weit unter den Dampfdrücken der übrigen Lösungen liegt. Außerdem ist die spezifische Wärme der Schwefelsäure gemäß Abb. 6 in dem Bereich, in dem Schwefelsäure zur Trocknung verwendbar ist, in der Größenordnung mit $0,4-0,5$ kcal/kg, $^{\circ}\text{C}$ wesent-

lich niedriger als bei den anderen Stoffen. Auch hinsichtlich der Zähigkeit dürften keine Schwierigkeiten auftreten. Konzentrierte Schwefelsäure stellt danach hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften das günstigste Absorptionsmittel dar.

Sehr günstig liegt ferner der Sättigungsdruck über einer 35proz. Magnesiumchloridlösung gegenüber der Kurve für eine Kalziumchloridlösung gleicher Konzentration sowie der meistens angewandten Kalziumchloridkonzentration von 40%. Der Vorteil der Magnesiumchloridlösung beruht darauf, daß der Sättigungsdruck über der 35proz. Lösung bei etwa 0° dem einer 40proz. Kalziumchloridlösung bei etwa +10° gleich ist. Außerdem liegt der Preis des rohen Magnesiumchlorids um etwa 20% tiefer als der des Kalziumchlorids. Über die Zähigkeit von Magnesiumchloridlösungen liegen bisher keine Angaben vor, sie dürfte jedoch in der Größenordnung der Kalziumchloridlösungen liegen.

Als ungünstig kann auf Grund der obigen beiden Abbildungen das Glycerin bezeichnet werden. Bei sehr hohen Konzentrationen ist der Dampfdruck zwar sehr gering, die Zähigkeit aber so groß — sie beträgt bei einer 75proz. Lösung bereits rund das 50fache der des Wassers —, daß einer Verwendung im praktischen Betrieb große Schwierigkeiten entgegenstehen. Geringere Konzentrationen lassen sich jedoch nicht verwenden, da eine Verdünnung von 75 auf 68% bereits eine Dampfdruckerhöhung von etwa 50% bedingt (vgl. Abb. 5). Eine Abhilfe läßt sich jedoch dadurch schaffen, daß in dem Glycerin zusätzlich Kalziumchlorid gelöst wird. Die Zahl der in Betrieb befindlichen Trocknungsanlagen unter Verwendung von Glycerin ist daher sehr gering geblieben.

Weiterhin sind in Abb. 5 die Dampfdrucke für 40- und 50proz. Natriumrhodanidlösungen nach K. Keller und H. Nordt¹⁾ eingetragen. Diese fallen annähernd mit den Kurven für 30- und 35proz. Kalziumchloridlösungen zusammen. Über Zähigkeit und spezifische Wärme dieser Lösungen sind bisher keine Werte bekannt geworden.

a) Schwefelsäure. Konzentrierte Schwefelsäure als Trocknungsmittel für Gase ist in der Patentliteratur²⁾ bereits mehrfach erwähnt worden, hat aber in der Praxis hauptsächlich wegen der Schwierigkeit der Auswahl geeigneter Werkstoffe keinen Eingang gefunden. Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt, der die Verwendung der konzentrierten Schwefelsäure für die Gastrocknung nicht gerade als sehr zweckmäßig erscheinen läßt, ist das beträchtliche Lösungsvermögen der Säure für ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wodurch einerseits eine Heizwertsenkung des Gases und andererseits eine starke Dunkelfärbung der Säure verursacht wird, die schließlich sogar zu Harzausscheidungen führt. Der Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen im Gas wurde nach eigenen

¹⁾ Ber. Ges. f. Kohletechnik 3 (1931), S. 460.

²⁾ DRP. 486928, E. P. 284839. A. P. 179086, F. P. 652691.

Versuchen durch eine Trocknung mit konzentrierter Schwefelsäure z. B. von 2,8% auf 1,5%, herabgesetzt, dies entsprach einer Heizwertverminderung um etwa 200 kcal.

b) Phosphorsäure. Ein ausgezeichnetes Trockenmittel stellt eine wäßrige etwa 50proz. Phosphorsäurelösung dar. Über die Wasserdampfsättigungsdrucke über Phosphorsäure sind nur wenige Werte bekannt geworden, so daß sich Dampfdruckkurven nicht angeben lassen. Größenordnungsgemäß dürfte der Wasserdampfsättigungsdruck über einer 40proz. Phosphorsäure etwa gleich dem über einer ungefähr 70proz. Schwefelsäure sein. Die Überlegenheit der Phosphorsäure gegenüber der Schwefelsäure liegt darin, daß keine Reaktionen zwischen Gasbestandteilen und Säure stattfinden. Eine mit säurefestem Material ausgekleidete Apparatur ist allerdings ebenfalls erforderlich.

c) Magnesiumchlorid. Magnesiumchloridlösungen sind, wie aus Dampfdrucken in Abb. 5 hervorgeht, ein ausgezeichnetes Trockenmittel für feuchte Gase. Über ihre Verwendung im praktischen Betrieb ist noch nichts bekannt geworden. Es ist nur von der amerikanischen Koppers Co.¹⁾ in einem Patent erwähnt worden.

d) Glyzerin. Mit Glyzerin als Trockenmittel²⁾, nach dem Verfahren von Kirkham, Hulett und Chandler, arbeiten bis jetzt nur wenige Anlagen in England. Es hat gegenüber der Kalziumchloridlösung den Vorteil, daß Ausscheidungen fester Stoffe nicht möglich sind. Die Ergebnisse, die mit der Anlage in Ilkeston erzielt wurden, sind sehr zufriedenstellend. Die Verringerung des Wassergehaltes beträgt bei dieser Anlage, die nach dem Gasbehälterausgang eingeschaltet ist, 50—60%. Sie arbeitet ebenso wie die Anlage in Colwyn Bay³⁾ mit einem Wäscher für die Trocknung und einem für die Naphthalinreinigung. An der Eindampfungsanlage wurden hier einige Verbesserungen angebracht. Das Glyzerin besitzt jedoch den Nachteil, daß es im Vakuum destilliert werden und daß dies mit der gesamten umlaufenden Menge geschehen muß, während bei Kalziumchloridlauge die Eindampfung eines Teilstromes möglich ist. Als weiterer Nachteil ist, wie oben erwähnt, die starke Zunahme der Zähigkeit bei höheren Konzentrationen zu nennen. Ein Arbeiten mit Konzentrationen über 82% dürfte bereits erhebliche Schwierigkeiten in technischer Hinsicht bereiten.

e) Natriumrhodanid. Gute Erfolge wurden von der Grand Rapids Gas Light Co.⁴⁾ in Amerika mit Natriumrhodanidlösungen, die bei der

¹⁾ A. P. 1740248 (1929).

²⁾ A. F. H. Knowles, Gas Journal **180** (1927), S. 693; **181** (1928), S. 335; **194** (1931), S. 347; **205** (1934), S. 809. Tupholme, Gas Age-Record **63** (1929), S. 311. K. Fischer, Chem.-Ztg. **59** (1935), S. 516.

³⁾ Gas Journal **194** (1931), S. 348.

⁴⁾ J. E. Spindle, Gas Age-Record **64** (1929), S. 39; F. W. Sperr jr., Gas Age-Record **64** (1929), S. 557; Koppers Co. A. P. 1942072.

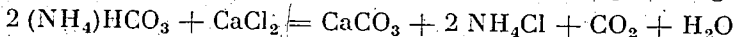
nassen Schwefelwasserstoffwäsche nach dem Seaberd-Prozeß gewöhnlich als Gemisch von Natriumrhodanid und Natriumthiosulfat etwa im Verhältnis 5:1 anfallen, erzielt. Versuche mit reinem Natriumrhodanidlösungen wurden von der Gesellschaft für Kohletechnik¹⁾ durchgeführt.

f) Kalziumchlorid. Das Kalziumchloridverfahren²⁾ ist das bisher am meisten angewendete Gastrocknungsverfahren. Es wurde von der Fa. W. C. Holmes & Co., Ltd., Huddersfield³⁾ 1923 ausgearbeitet, die erste Anlage dieser Art gelangte im Jahre 1926 in Tounton zur Aufstellung.

Die Auswaschung des Gases mit der Kalziumchloridlösung erfolgt zweckmäßig für kleinere Anlagen bis zu 15000 m³ Tagesleistung mit einem Turmwascher, für größere Anlagen mit einem stehenden Wascher, beispielsweise dem Multifilmwascher von Holmes mit sechs Kammern. Die 40- bis 50proz. Kalziumchloridlösung wird dem Gas im Gegenstrom zugeführt, wobei je m³ Gas etwa 2 l Lösung angewendet werden. Die theoretisch erforderliche Menge ist zwar wesentlich geringer, infolge der positiven Verdünnungswärme würde jedoch anderenfalls eine nicht unbeträchtliche Temperatursteigerung eintreten. Bei Anwendung der obengenannten Menge beträgt die Temperatursteigerung nur 3—5°.

Die aus dem Wascher abfließende verdünnte Lösung wird in einem Vorratsbehälter gesammelt, 3—10% der umlaufenden Menge werden abgezweigt und in einem Rieselferdampfer eingeeengt.

Da Kalziumchloridlösung Schmiedeeisen nicht korrodiert, bestehen keine Werkstoffschwierigkeiten. Es ist nur darauf zu achten, daß restliche Mengen Ammoniak im Gas gemäß der Reaktionsgleichung



zur Ausscheidung von schlammigem Kalziumkarbonat führen. Das gleichzeitig gebildete Ammoniumchlorid dissoziiert im Verdampfer zu Ammoniak und freier Salzsäure, so daß dieser in geringem Maße Korrosionserscheinungen unterliegt.

Die Wirksamkeit der Kalziumchloridlauge kann, wenn eine sehr weitgehende Trocknung des Gases erforderlich ist, durch Zugabe von etwa 20% Glycerin⁴⁾ noch erheblich gesteigert werden.

¹⁾ Ber. Ges. f. Kohletechnik 3 (1931), S. 460.

²⁾ C. Harris, Gas Journal 180 (1927), S. 516, 529; Gas Age-Record 60 (1927), S. 877, 917; Gas Journal 181 (1928), S. 274. A. Mardsen, Gas Journal 182 (1928), S. 248. J. S. Ferguson, Gas Age-Record 62 (1928), S. 677. S. E. Whitehead, Gas Journal 187 (1930), S. 133. —, Het Gas 50 (1930), S. 499. F. O. Hawes und H. Wadsworth, Gas Journal 196 (1931), S. 619.

³⁾ C. Cooper, D. M. Henshaw und W. C. Holmes & Co., E. PP. 248841, 295441, 304333, 366646, 384388.

⁴⁾ J. Clark, Gas Age 83 (1939), S. 29.

Die Betriebsaufwendungen des Kalziumchloridverfahrens sind von G. W. Anderson¹⁾ zu folgenden Werten angegeben worden:

Dampfverbrauch	48 kg/1000 m ³ Gas
Kühlwasserverbrauch	560 l/1000 m ³ Gas
Kalziumchloridverbrauch	0,016—0,24 kg, im Mittel 0,128 kg/1000 m ³ Gas

Die Gesamtkosten der Gastrocknung sind von G. W. Anderson (s. o.) zu folgenden Zahlenwerten angegeben worden:

Zahlentafel 4. Kapital-, Unterhaltungs- und Betriebskosten von Kalziumchlorid-Gastrocknungsanlagen.

Tagesleistung	Jahresleistung (270 × Tagesleistung)	Anlagekosten	Kapital- und Unterhaltungskosten (12 1/2% vom Anlagewert)		Ausgaben für Dampf, Wasser, Kalziumchlorid usw.*)	Gesamtausgaben
			je Jahr	je 1000 m ³		
1000 m ³	1000 m ³	RM.	RM.	Pf.	Pf.	Pf.
30	8 100	24 000	3 000	37	13,25	50,25
60	16 200	39 000	4 875	30	11,75	41,75
150	40 500	49 000	6 125	15,1	10,9	37,0
300	81 000	85 000	10 687,5	13,2	10,6	23,8
600	162 000	147 000	18 375	11,3	10,6	21,9
1200	324 000	287 000	35 875	11,05	10,6	21,65
2400	648 000	520 000	65 000	10,2	10,3	20,5
3000	810 000	610 000	76 250	9,3	10,3	19,6

*) Zugrundegelegte Preise für Dampf RM. 1.50/t, für Wasser 5,3 Pf./m³, für Kalziumchlorid RM. 110.—/t, Lohnaufwand RM. 6.—/Tag.

Dieses Verfahren hat allein in England in mehr als 100 Gaswerken Eingang gefunden und sich sehr gut bewährt. Eine Anlage dieser Art in Mitteleuropa gelangte 1932 auf dem Gaswerk in Basel²⁾ für eine tägliche Leistung von 150 000 m³ zur Aufstellung. Sie soll im nachstehenden näher beschrieben werden. Ihre Einschaltung erfolgte hinter der Trockenreinigung in die Gasaufbereitung. Eine Gesamtübersicht über die Anlage vermittelt die Abb. 7. Sie besteht im einzelnen aus einem Intensivwascher A, dem Laugekühler B, dem Verdampfer C und dem Laugevorratsbehälter D. Um den Verdampfer zu entlasten und dadurch Dampf einzusparen, wurde der Anlage ein aus dem alten Werk übernommener Reutterkühler E vorgebaut, und das Gas wird auf 14—16° vorgekühlt.

Der rotierende Wascher besteht aus sechs aufeinanderfolgenden Kammern von 3000 mm Durchmesser und je 550 mm Länge. Er ist im Prinzip ähnlich gebaut wie ein Standardwascher. An Stelle von Holz-

¹⁾ Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 829.

²⁾ P. Hauri, Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas- und Wasserfachmännern 16 (1936), S. 121.

horden besitzt er jedoch Bürsten. Das Bürstenmaterial besteht aus Piassavafasern, einer südamerikanischen Palmfaser. Als Dichtungsmittel zwischen den einzelnen Kammern dient ein möglichst weicher, in einem Spezialkitt eingebetteter Bleidraht, der um die einzelnen Flanschenschrauben geflochten ist. Der Antrieb des Waschers erfolgt mittels eines Elektromotors *F* über ein Schneckengetriebe *G*. Der Verdampfer *C* besteht aus einer gußeisernen Rohrschlange von 50 mm lichter Weite und wird mittels Wasserdampfes beheizt. Über dem Verdampfer ist ein zweiteiliger Verteilerkasten *H* angeordnet, der für eine gleichmäßige Verteilung der Chlorkalziumlösung sorgt. Die über den Verdampfer *C* rieselnde Lauge wird in einem gußeisernen Trog *J* gesammelt und gelangt über ein Filtersieb in den darunterliegenden Vorratsbehälter *D*. Der Laugekühler *B* ist als offener Röhrenkühler ausgebildet und arbeitet mit Wasserberieselung. Das Umpumpen der Lauge erfolgt mit einer Elektro-Zentrifugalpumpe *L*. Eine zweite Pumpe dient als Reserve. Beide sind so in der Grube des Vorratsbehälters aufgestellt, daß ihnen die Lauge stets zufließen kann. Der Laugevorratsbehälter ist 5 m lang, 2 m breit und 1 m tief. Er ist gegenüber dem ursprünglich gelieferten Behälter im Jahre 1934 wesentlich vergrößert und in einer

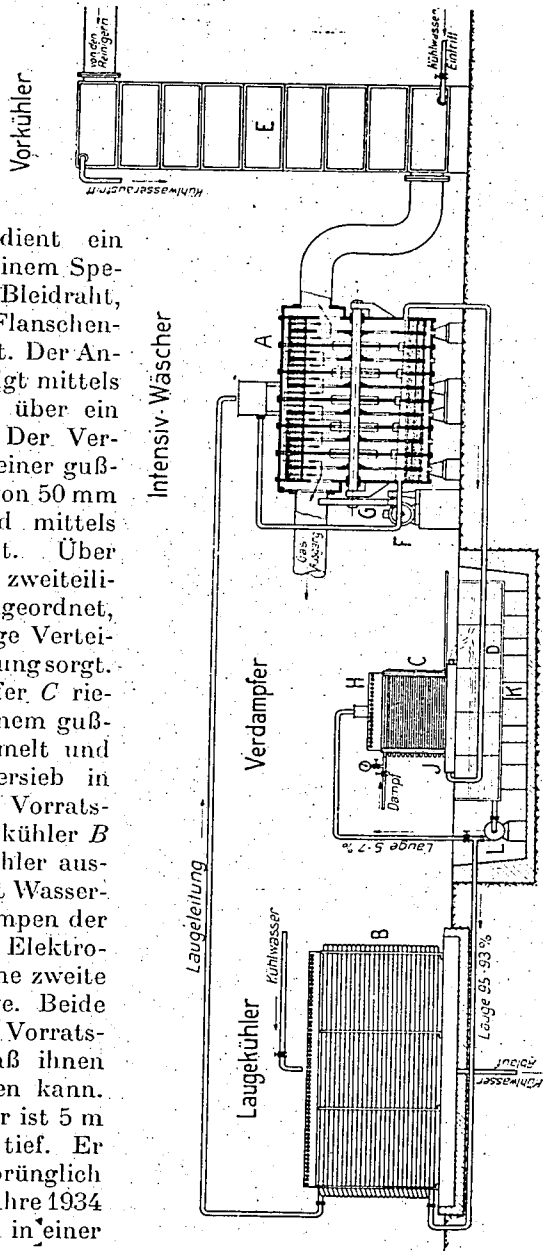


Abb. 7. Aufbau einer Gastrocknungsanlage nach dem Verfahren von Holmes & Co. (Gaswerk Basel).

offenen Grube *K* aus Stampfbeton aufgestellt worden, so daß er nun zwecks Dichtheitskontrolle von allen Seiten zugänglich ist. Zum Schutze des Betons gegen Angriff durch die Chlorkalziumlauge sind alle Innenflächen dieser Grube mit einer 10 mm starken Schicht eines Spezialkitts überzogen worden. Der Laugekühler *B* ist als offener Röhrenkühler ausgebildet und wird mit Wasser berieselt. Das Umpumpen der Lauge erfolgt mit einer Elektrozentrifugalpumpe *L*, eine zweite dient zur Reserve.

Die Betriebsweise der Anlage ist folgende: Die Chlorkalziumlauge wird mittels der Zentrifugalpumpe *L* aus dem Behälter *D* durch den Laugekühler *B* in den Wascher *A* gepumpt, in dem sie dem Gas den Wasserdampf entzieht. Durch die Wasseraufnahme erwärmt sich die Lauge und läuft verdünnt über einen Tauchtopf in den Laugevorratsbehälter *D* zurück. Von hier aus wird sie wieder durch den Kühler in den Wascher gepumpt. Von dieser in Umwälzung begriffenen Lauge wird ein Teilstrom von ca. 5—7% unmittelbar hinter der Pumpe abgetrennt und über den Verdampfer geleitet. Durch Verdampfung des im Wascher *A* aufgenommenen Wassers wird diese Lauge eingedickt und fließt nun dem im Vorratsbehälter befindlichen verdünnten Laugevorrat wieder zu. Dadurch wird der gesamte Vorrat so weit konzentriert, daß er befähigt ist, von neuem genügend Wasserdampf aufzunehmen. Es genügt, von der Lauge jeweils 5—7% einzudampfen, so daß der Dampf- und Kühlwasserverbrauch sehr gering bleiben.

Die Wasseraufnahme erfolgt durch die Lauge im Wascher sehr rasch, solange deren Konzentration möglichst hoch und die Temperatur der Lauge möglichst tief gehalten wird. Die Wartung der Anlage beschränkt sich daher fast ausschließlich auf die Einhaltung dieser beiden Werte, d. h. es muß die Laugekonzentration so weit an die Eisgrenze herangetrieben werden, daß die Lauge bei der nachfolgenden Kühlung eben noch flüssig bleibt, ein Auskristallisieren der Lösung und damit eine Verstopfung des Kühlers vermieden wird.

Da die Kühlung der Lauge von der Temperatur des Wassers abhängig ist und die Gastrocknungsanlage vollständig im Freien steht, so hat neben der Wassertemperatur die Lufttemperatur und namentlich auch die Sonnenbestrahlung einen wesentlichen Einfluß auf den Grad der Trocknung des Gases. Der Taupunkt kann daher, wie auch erforderlich, im Winter niedriger gehalten werden als im Sommer.

Die Kosten für die Erstellung der Gastrocknungsanlage Basel sind von P. Hauri (s. o.) einschließlich der Aufwendungen für den Umbau des Laugebehälters zu RM. 80000,— angegeben worden. Bei einer 5proz. Verzinsung und 8proz. Abschreibung des Anlagekapitals ergeben sich die Kosten für den jährlichen Kapitaldienst zu RM. 10400,—. Dies sind unter Zugrundelegung einer jährlichen Gaserzeugung von 38 Mio m³ 27,4 Pf. je 1000 m³ Gas. Dieser Betrag vermindert sich jährlich um den Zins der vorgenommenen Abschreibung.

Die Betriebskosten beschränken sich auf die-Ausgaben für Dampf, Strom und Wasser, da die übrigen Aufwendungen von untergeordneter Bedeutung sind. Ebenso ist der Verbrauch an Kalziumchlorid sehr gering, so daß die Gebrauchsdauer der Lauge mit drei Jahren angenommen werden kann.

Die Betriebskosten je 1000 m³ getrocknetes Gas ergeben sich zu folgenden Werten:

Kraftstrom für Wascher und Pumpen 1,4 kWh zu 4 Pf.	5,6 Pf.
Kühlwasserbedarf 4,5 m ³ zu 1,6 Pf.	7,2 Pf.
Dampf 0,025 t zu RM. 3,20	8,0 Pf.
Verbrauch an Kalziumchloridlauge	0,8 Pf.
Reparaturen/und Ersatzmaterial	1,2 Pf.
<u>Gesamte Betriebskosten je 1000 m³ Gas</u>	<u>22,8 Pf.</u>
<u>dazu Kapitaldienst je 1000 m³ Gas</u>	<u>27,4 Pf.</u>
Gesamtkosten 1000 m ³ Gas	50,2 Pf.

Bemerkenswert ist der hohe Kühlwasserverbrauch von 4,5 m³ je 1000 m³ Gas. Davon entfallen nur 1,5 m³ auf den Vorkühler, dagegen 3,0 m³ auf den Laugekühler. Der hohe Verbrauch des letzteren ergibt sich aus dem Bestreben, die Laugetemperatur und damit den Taupunkt des Gases wegen der nachfolgenden Verdichtung möglichst tief zu halten.

Die Stuttgarter Gastrocknungsanlage¹⁾ besteht apparativ im wesentlichen aus einem Feldwascher für eine garantierte Leistung von 250000 m³ Gas je Tag und einer Zweifacheffektdruck-Verdampferanlage. Diese ist von der Julius Pintsch K.-G. auf Grund der Angaben des Gaswerks ebenso wie der Feldwascher ausgeführt worden. Im Feldwascher selbst werden die Absorptionswärme des Wasserdampfes und die Reibungswärme durch entsprechende Anordnung von Kühlelementen in den einzelnen Stufen entfernt. Ein erhöhter Wasserverbrauch entsteht für das Werk dadurch nicht, weil das Verbrauchswasser im Werk zum Teil einfach durch diese Kühlelemente geleitet werden kann, wobei infolge der großen Menge des durchgeleiteten Wassers eine nur geringe Temperaturerhöhung eintritt. Auf diese Weise wird nicht nur die Kalziumchloridlauge ständig zurückgekühlt, sondern auch verhindert, daß das Gas sich erwärmt. Entsprechend bewegt sich auch der Teildruck des Wasserdampfes in günstigen Temperaturgrenzen.

Die Verdampferanlage besteht aus einem geschlossenen Verdampfer, der mit Dampf von 4 atü betrieben wird. Die entstehenden Brüden werden dann einem Rieselveidampfer zugeleitet, über den die einzudampfende Dünnlauge vor ihrem Eintritt in den geschlossenen Ver-

¹⁾ R. Mezger, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 101.

dampfer hinweggeführt wird. Bemerkenswert ist noch, daß diese Dünnlauge durch Wärmeaustausch mit der konzentrierten Fertiglauge bereits vorerwärmt worden ist.

Diese Gastrocknungsanlage hat die an sie gestellten Aufgaben in jeder Hinsicht erfüllt. Es wurden die Gewährleistungen sogar bezüglich Taupunkt des getrockneten Gases, Dampfverbrauch u. dgl. nicht unwesentlich unterschritten. Man muß bei dieser Art der Gastrocknung mit etwa 0,04 bis 0,05 Pf./m³ an Betriebskosten rechnen. Die Leistung der Anlage ist wesentlich höher, als ursprünglich angenommen war. Sie wird mindestens 350 000 m³ Gas je Tag durchsetzen können.

c) Adsorptionsverfahren.

Adsorptionsverfahren zur Bindung des Dampfgehaltes von Gasen beruhen auf der Fähigkeit einzelner großoberflächiger Stoffe, bestimmte Gase oder Dämpfe auf ihrer Oberfläche zu adsorbieren. Für eine spezifische Adsorption von Wasserdampf eignet sich vor allem Kieselgel. Dieses ist die aktive, amorphe und hydratische Form der Kieselsäure, eines festen Körpers von verschiedener Körnung mit einem Schüttgewicht von 0,7 (wahre Dichte 2,3—2,7). Kieselgel stellt eine auf künstlichem Wege über eine Kieselsäuregallerte («Gel») hergestellte, glasartig-amorphe Kieselsäure dar, die durch besondere Maßnahmen während der Herstellung ein schwammartiges Gefüge behält, d. h. von unzähligen, selbst mikroskopisch nicht sichtbaren Poren durchsetzt ist. Das äußerlich vollkommen homogen aussehende Produkt stellt also in Wirklichkeit ein höchst feinporiges Gebilde dar, dessen intensives Aufnahmevermögen für Wasserdampf (in geringem Maße auch für Dämpfe organischer Flüssigkeiten und für leicht kondensierbare Gase) durch Oberflächenkräfte bedingt ist, die an der überaus großen »inneren« Oberfläche wirksam sind. Bei engporigem Kieselgel beträgt diese »innere« Oberfläche bis zu 500 m² je Gramm.

Kieselgel bildet harte, mechanisch widerstandsfähige Körner bis zu 8 mm Größe, die trotz ihrer Porosität sowohl im trockenen als auch im wassergesättigten Zustand ihre günstigen mechanischen Eigenschaften unverändert beibehalten und Temperaturen bis zu 400° C ertragen, ohne daß sich ihre Aktivität vermindert¹⁾.

Im Gegensatz zu anderen Trockenmitteln (z. B. Chlorkalzium, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd) bindet Kieselgel das Wasser nicht chemisch, sondern rein physikalisch durch Adsorption an der Oberfläche durch Kapillarkondensation. Daraus ergibt sich einer der wichtigsten Vorzüge des Kieselgels: seine auf einfache und wirtschaftliche Art durchführbare Regenerierbarkeit. Die Regenerierung des wasserbeladenen Gels geschieht durch Hindurchleiten eines auf 150—250° erhitzten Luft-

¹⁾ H. Brückner und L. Hirth, *Angew. Chem.* **49** (1936), S. 360.

oder Gasstromes. In gleicher Weise sind staubreie Rauchgase zur Regenerierung des Gels geeignet, die entweder in einer Verbrennungskammer erzeugt oder auch einem Abgaskanal, wie von den Entgasungsöfen, entnommen werden. Unter nahezu vollständiger Austreibung des aufgenommenen Wassers wird das Gel dadurch in den »aktiven« Zustand zurückgeführt und besitzt nach der Abkühlung wieder sein volles Leistungsvermögen. Von besonderer Wichtigkeit ist es, daß diese Regenerierung bei sachgemäßer Behandlung, d. h. bei der Vermeidung von Überhitzung, beliebig oft durchführbar ist.

Hinzu kommt noch, daß Kieselgel sich auch in wassergesättigtem Zustand völlig indifferent gegenüber sämtlichen Werkstoffen verhält, Korrosionen in Gelbehältern also nicht auftreten.

Die Wassermenge, die Kieselgel bis zur Sättigung aufzunehmen vermag, beträgt in Abhängigkeit von der Gelsorte und den jeweiligen Arbeitsbedingungen bis zu 35% des Gelgewichtes. Die Trockenwirkung steht der des Phosphorpentoxyds und der konzentrierten Schwefelsäure nicht nach und übertrifft die des Chlorkalziums. Da Kieselgel auch im wassergesättigten Zustand seine harte, körnige Beschaffenheit nicht verliert (also weder erweicht, noch zusammenbackt), bleibt der Druckverlust, den ein durch eine Kieselgelsäule strömendes Gas erleidet, stets unverändert.

Die Messung des Trocknungswirkungsgrades erfolgt in einem Teilstrom des getrockneten Gases durch Bestimmung der psychrometrischen Differenz¹⁾ zwischen dem trockenen und nassen Thermometer (bei einer Gasgeschwindigkeit von mehr als 2 m/s).

Eine Kieselgel-Gastrocknungsanlage besteht in der Regel aus zwei mit Kieselgel beschickten Behältern (Adsorbern), von denen abwechselnd der eine zur Trocknung dient, während der andere regeneriert wird. Die Trocknung von Gasen kann demnach in fortlaufendem Betrieb vorgenommen werden, wobei ein Betriebsabschnitt der beiden Kieselgelbehälter mindestens eine Stunde umfaßt. Man hat durch die wechselnde Wasserbeladung bzw. Regenerierung der beiden Behälter die Möglichkeit, die für eine bestimmte Trocknungsleistung erforderliche Kieselgelmenge ebenso wie die Ausmaße der Anlage auf ein Mindestmaß zu beschränken.

Im einfachsten Falle, d. h. wenn Luft mit größeren Unterbrechungen getrocknet wird, kann man mit einem Kieselgel-Adsorber auskommen. Dieser Adsorber wird in geeigneter Weise mit einem Erhitzer verbunden, der zur Erzeugung der zur Regenerierung erforderlichen Heißluft dient. Meist gelangt jedoch eine Trocknungsanlage von 2 Adsorbern zur Anwendung, wodurch eine ununterbrochene Trocknung ermöglicht wird. Bei diesen Anlagen wird die Regenerierung des erschöpften Gels

¹⁾ Vgl. Bd. V, Gasuntersuchungsmethoden.

mit Heißluft bewerkstelligt, wobei das wasserhaltige Abgas einfach ins Freie austritt.

Handelt es sich dagegen um Trockenanlagen, die zur Trocknung von Gasen dienen, aus denen der Luftsauerstoff ferngehalten werden soll (z. B. Schutzgas für das Blankglühen von Metallen), so erfolgt die Regenerierung mit dem betreffenden Gase selbst, wobei das nach Abschaltung des erschöpften Gelbehälters abgesperrte Regeneriergas folgenden Kreislauf durchläuft: Ventilator → Erhitzer → zu regenerierenden Gelbehälter → Kühler mit Wasserabscheider → Ventilator usw.

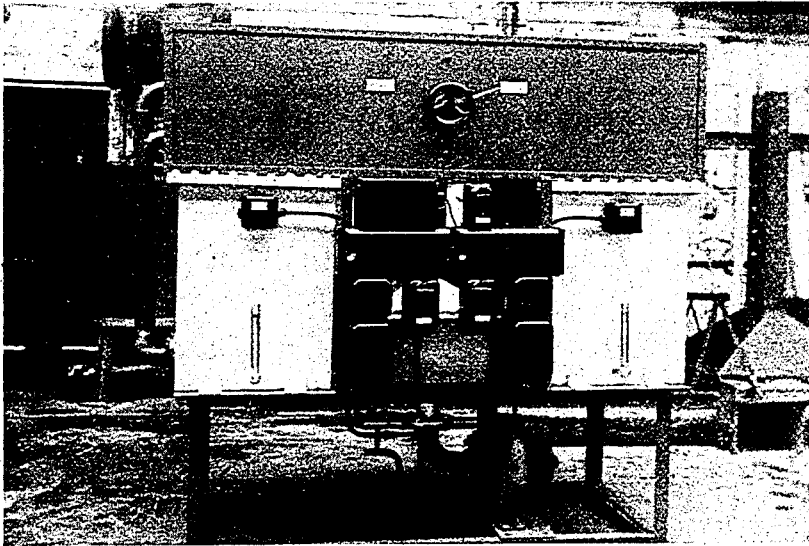


Abb. 8. Ansicht einer Schutzgastrocknungsanlage mit elektrisch beheizter Regenerierung nach dem Kreislaufverfahren (Bauart Gebr. Herrmann, Köln-Bayenthal).

Die Abb. 8 gibt ein Bild von einer Schutzgastrocknungsanlage, in der die Regenerierung nach diesem Prinzip mit elektrischer Beheizung vorgenommen wird und der Zutritt von Luft also ausgeschlossen ist. Das an der Stirnseite sichtbare Handrad gestattet es, alle Ventile mit einem Handgriff umzuschalten. Eine andere Möglichkeit, die Regenerierung unter Luftabschluß durchzuführen, vermittelt Abb. 9. Als Schaltorgane dienen 4 Dreiwegehähne *a, b, c, d*. Das feuchte Gas tritt bei *a* in die Anlage ein, wird im elektrischen Erhitzer E_1 aufgeheizt und durchströmt nun zunächst den Adsorber *A*, wobei das in *A* befindliche Gel regeneriert wird. Das heiße, wassergesättigte Abgas gelangt über den Dreiwegehahn *b* in einen mit Wasserabscheider verbundenen Kühler, wobei sich

der größte Teil des in *A* verdampften Wassers abscheidet. Das nunmehr bei Kühlwassertemperatur mit Wasser gesättigte Gas tritt schließlich über den (in diesem Falle außer Betrieb stehenden) Erhitzer *E*₂ in den Adsorber *B* ein und wird in diesem vollständig entwässert. Das Trockengas gelangt durch *d* zur Verbrauchsstelle.

Bei größeren Adsorbern oder bei der Trocknung von unter Druck stehenden Gasen ist es erforderlich, die freiwerdende Adsorptionswärme durch in die Adsorber eingebaute Kühlschlangen abzuführen. Ebenso kann die Aufheizung des zur Regenerierung dienenden Gases in mit gespanntem Dampf gespeisten Erhitzern erfolgen.

Die Abb. 10 zeigt den Aufbau einer Großanlage zur Trocknung von stündlich 10000 m³ Wasserstoff bei 0,2 atü. Diese Anlage besteht aus zwei entsprechend groß bemessenen Adsorbern, die sich abwechselnd in Trockenbetrieb bzw. in Regenerierung befinden. Die Regenerierung des Kieselgels wird mit Wasserstoff im Kreislauf vorgenommen.

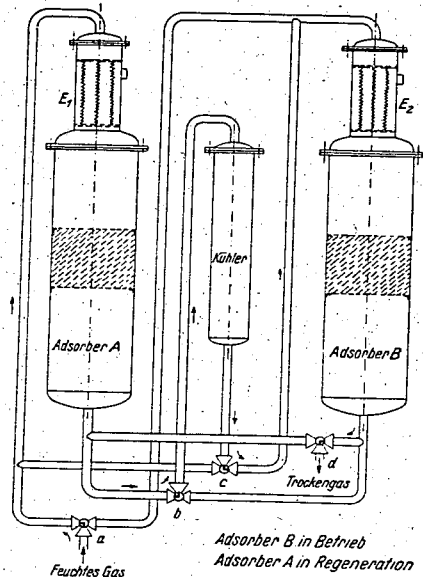


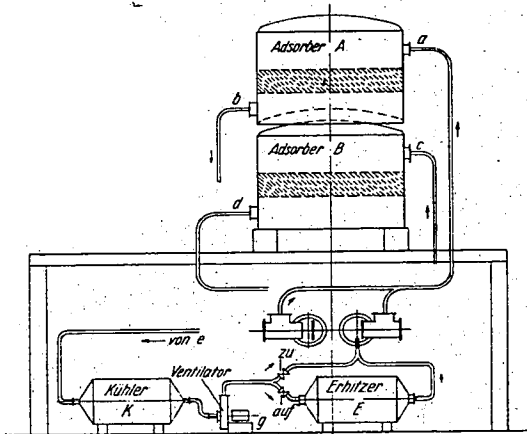
Abb. 9. Wasserstofftrocknungsanlage für 200 m³/h bei 5 atü (Bauart Gebr. Herrmann, Köln-Bayenthal).

Da bei derartig großen Gasmengen (ca. 2,8 m³/s) die Führung des Gases und die Anordnung der Schaltorgane besondere konstruktive Maßnahmen erforderte, wurde folgendermaßen verfahren:

Die Zu- bzw. Ableitungen der beiden Adsorber *A* und *B* führen zu vier Verteiler- bzw. Sammelkästen: *N* (für Naßgas), *T* (für Trockengas), *H* (für Heißgas) und *A* (für das wassergesättigte Regenerierungsabgas). Jeder dieser Kästen besitzt zwei durch Tellerventile verschließbare Stutzen, die durch entsprechende Leitungen mit den beiden Adsorbern verbunden sind. Sämtliche 8 Tellerventile werden durch ein einziges Handrad bedient. Bei der in der vorstehenden Abbildung eingezeichneten Ventilstellung ergibt sich folgende Betriebsweise:

Das Naßgas tritt in den Verteilerkasten *N* ein, strömt durch die Zuleitung *a* zum Adsorber *A*, verläßt diesen nach Durchstreichen der Kieselgelschicht in getrocknetem Zustande durch die Ableitung *b* und tritt durch den Trockengassammelkasten *T* zur Verbraucherstelle. Währenddessen wird das Gel im Adsorber *B* regeneriert. Die Regene-

rierung geschieht in folgendem Kreislauf, der durch das Gebläse *G* aufrecht erhalten wird: Das im Erhitzer *E* aufgeheizte Gas strömt durch die Heißgaskammer *H* und Leitung *c* zum Adsorber *B* und tritt aus diesem nach Aufnahme des aus dem Kieselgel verdampften Wassers durch die Ableitung *d* in den Abgaskanal *A*. Von dort aus wird das heiße Abgas wieder durch das Gebläse *G* angesaugt und geht durch den Kühler *K*, worin das aufgenommene Wasser abgeschieden wird. Das Gas wird nun erneut im Erhitzer *E* aufgeheizt und dem Heißgaskanal *H* zugeführt, von dort aus strömt es wieder durch Leitung *c* dem Adsorber *B* zu. Durch Kontaktthermometer wird die Beendigung der Regenerierung angezeigt (bei der vorgenannten Anlage nach etwa 40 min), worauf sich selbsttätig der Erhitzer *E* ausschaltet, die Drosselklappe *V*₁ geöffnet und die Drosselklappe *V*₂ geschlossen wird. Das Gebläse *G* führt das Gas nun unter Umgehung des Erhitzers *E* in den genannten Kreislauf durch den Kühler *K*, wodurch die Regenerierungswärme aus dem soeben frisch regenerierten Adsorber *B* rasch abgeführt wird. In geschilderten Falle ist diese Abkühlung des heißen Kieselgels in etwa 20 min beendet,



*Adsorber A in Betrieb
Adsorber B in Regenerierung 40 min
nachfolgend Kühlung 20 min*

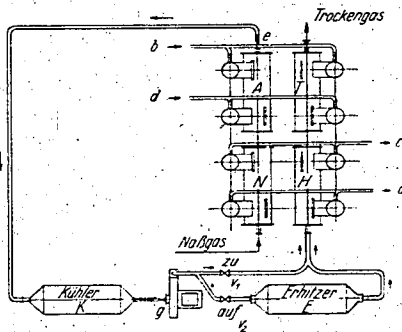
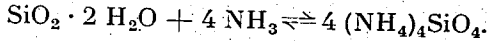


Abb. 10. Wasserstofftrocknungsanlage für 10 000 m³/h bei 0,2 atü (Bauart Gebr. Herrmann, Köln-Bayenthal).

endet, so daß der gesamte Regenerierungs- und Abkühlungsvorgang in einer Stunde vorstatten geht. Unmittelbar darnach erfolgt die Umschaltung: Adsorber *B* tritt nun in Trockenbetrieb, Adsorber *A* in Regenerierung. Der mit dieser Großanlage erzielte Trocknungsgrad ist derart, daß im Trockengas ein höchster Wassergehalt von 0,04—0,08 g Wasser/m³ erreicht wird (Taupunkt etwa —40 bis —60° C).

die Ableitung *d* in den Abgaskanal *A*. Von dort aus wird das heiße Abgas wieder durch das Gebläse *G* angesaugt und geht durch den Kühler *K*, worin das aufgenommene Wasser abgeschieden wird. Das Gas wird nun erneut im Erhitzer *E* aufgeheizt und dem Heißgaskanal *H* zugeführt, von dort aus strömt es wieder durch Leitung *c* dem Adsorber *B* zu. Durch Kontaktthermometer wird die Beendigung der Regenerierung angezeigt (bei der vorgenannten Anlage nach etwa 40 min), worauf sich selbsttätig der Erhitzer *E* ausschaltet, die Drosselklappe *V*₁ geöffnet und die Drosselklappe *V*₂ geschlossen wird. Das Gebläse *G* führt das Gas nun unter Umgehung des Erhitzers *E* in den genannten Kreislauf durch den Kühler *K*, wodurch die Regenerierungswärme aus dem soeben frisch regenerierten Adsorber *B* rasch abgeführt wird. In geschilderten Falle ist diese Abkühlung des heißen Kieselgels in etwa 20 min beendet,

Die Anwendung von Kieselgel zur Trocknung von Stadtgas wurde vom Verfasser und W. Ludewig¹⁾ vorgeschlagen. Dabei zeigte es sich, daß dieses Verfahren neben der Trocknung zu einer weitgehenden Feinreinigung (vgl. Abb. 11) des Gases führt. So wird durch eine besondere Verfahrensweise²⁾ das Naphthalin quantitativ aus dem Gas entfernt. Ebenso wird das restliche Ammoniak vollkommen von dem Gel aufgenommen und zum Teil während der Regeneration wieder abgegeben, gemäß der Gleichgewichtsreaktion



Die Adsorption des Cyanwasserstoffs aus dem Gas erfolgt zu etwa 70—80 %, ebenfalls werden die Dämpfe höhersiedender Teerkohlenwasserstoffe weitgehend zurückgehalten. Benzol und dessen Homologe werden im Gegensatz dazu nur zu Beginn der Adsorption teilweise adsorbiert, dann aber verdrängt und restlos an das Gas wieder abgegeben. Ein Verlust an Benzolkohlenwasserstoffen tritt daher infolge der sofort an die Adsorption anschließenden Wiederverdrängung nicht ein. Das gleiche gilt hinsichtlich des Verhaltens des

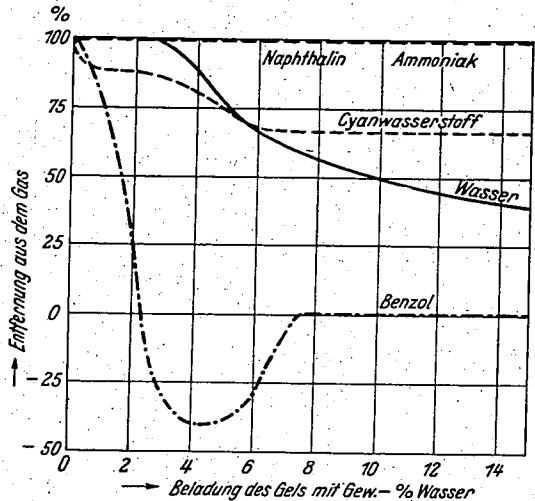


Abb. 11. Feinreinigung von Stadtgas mit Kieselgel.

Kohlendioxyds und der gasförmigen Kohlenwasserstoffe. Der Heizwert des Gases, bezogen auf den Normzustand, wird somit nicht verändert.

Eine erste nach diesem Verfahren arbeitende Trocknungsanlage für Stadtgas hat im Gaswerk Simmern (Hunsrück) Aufstellung gefunden.

Die bei normaler Arbeitsweise für die Gastrocknung (Trocknungsperiode) erhaltenen Ergebnisse über den Wirkungsgrad der Anlage, die seit etwa 2 Jahren in Betrieb ist, zeigt die Abb. 12. In dieser ist über einen Betriebsabschnitt, der jeweils 48 h beträgt, im unteren Teil zunächst die Gaseintrittstemperatur dargestellt. Sie beträgt im Durchschnitt 11,0°. Die anfängliche Steigerung auf 13° ist zum Teil durch Wärmeeinstrahlung aus dem zweiten Adsorber bedingt, der zur gleichen

¹⁾ Gas- und Wasserfach 77 (1934), S. 135; 78 (1935), S. 459.

²⁾ DRP. angem.

Zeit zwecks Wiederbelebung des Gels geheizt wird. Zum Teil ist sie ferner auf den Anstieg der Tagestemperatur zurückzuführen, wie auch zwischen der 24.—40. h. Die Gasaustrittstemperatur aus dem Adsorber (oberer Teil des Bildes) erhöht sich zunächst infolge der im Gel freiwerdenden Adsorptionswärme, daraufhin fällt sie zunächst schnell und allmählich langsamer ab. Aus diesem Grunde erreicht auch die Taupunkt-

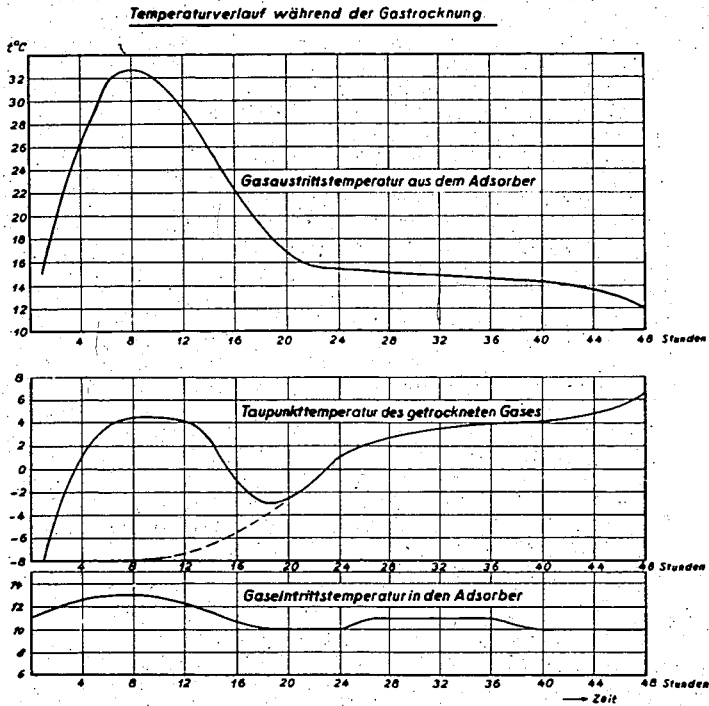


Abb. 12. Taupunkt des getrockneten Gases und Temperaturverlauf während der Gastrocknung.

temperatur des frisch getrockneten Gases nicht die zu erwartenden tiefen Werte. Infolge der Erwärmung des Gels fällt der Wirkungsgrad der Trocknung vielmehr zunächst auf einen Taupunkt von $4,5^{\circ}$ ab und sinkt erst dann wieder auf -3° , wenn die Gel- und damit die Gasaustrittstemperatur zurückgeht. Anschließend bleibt die Taupunkttemperatur lange Stunden in dem Bereich von $+3$ bis $+5^{\circ}$ bestehen. (Die bei einer ständigen indirekten Kühlung des Gels mit Frischwasser zu erwartende Taupunkttemperatur des getrockneten Gases ist gestrichelt eingezeichnet.) Die Mitteltemperaturen des austretenden Gases und dessen Taupunkt betragen $+18,8^{\circ}$ bzw. $+2,0^{\circ}$. Sie stellen

sich im Behälter bei der Speicherung und Mischung des Gases weitgehend ein. Eine mittlere Taupunkttemperatur von $+2,0^{\circ}$ ist über etwa 8 Monate des Jahres völlig ausreichend, um eine Kondensation von Wasserdampf im Rohrnetz völlig auszuschließen. In den kalten Wintermonaten muß dagegen die Trocknungsperiode entsprechend abgekürzt werden.

Das mit Wasserdampf beladene Gel wird anschließend mit heißen Rauchgasen wiederbelebt. Da Abgase der Ofenbeheizung im Gaswerk Simmern aus betrieblichen Gründen nicht zur Verfügung stehen, werden diese in einer Verbrennungskammer außerhalb des die Gasaufbereitungsanlagen enthaltenden Gebäudes durch Verbrennung von Stadtgas erzeugt. Diese heißen Rauchgase der durchschnittlichen Zusammensetzung 3—5% CO_2 , 9—11% Wasserdampf, 8—10% O_2 und 70—75% N_2 treten nach Umschaltung der Adsorberkästen mit einer Temperatur von etwa $250\text{—}260^{\circ}$ ein und werden mittels eines Ventilators durchgesaugt. Die Temperatur der Abgase erhöht sich infolge des Wärmeaufwandes für die Desorption des Wasserdampfes aus dem Gel zunächst nur langsam, erst daraufhin steigt sie schnell an. Die Wiederbelebung wird beendet, wenn die den Adsorber verlassenden Abgase eine Temperatur von etwa 120° erreicht haben.

Der Taupunkt des Stadtgases wird während der Trocknung von $11,0$ auf $2,0^{\circ}$, d. h. um 5 g/m^3 verringert. Dies entspricht bei einer Gesamtmenge von 1966 m^3 Gas einer Beladung des Gels mit $9,83\text{ kg}$ Wasserdampf und damit einer Beladung mit zusätzlich $9,83\%$ Wasser. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Trocknungstemperatur von 120° zu einer nur teilweisen Entwässerung des Gels führt.

Laufend durchgeführte Bestimmungen des Naphthalingehaltes im getrockneten Gas ergaben ferner, daß es vollkommen frei von Naphthalin ist. Eine auf $+2^{\circ}$ gekühlte Pikrinsäurelösung zeigt selbst nach ständigem Durchleiten des Gases keine Trübung. Ebenso tritt eine völlige Entfernung der letzten Reste Ammoniak und eine entsprechende Verminderung des Gehaltes an Cyanwasserstoff und an harzbildenden Verunreinigungen ein.

Die Betriebsaufwendungen betragen im Mittel von zehn Betriebsperioden von je 48 h mit insgesamt 19666 m^3 Gasdurchgang bei jeder Gelregenerierung $13,4\text{ m}^3$ Gas für die Abgaserzeugung und $1,5\text{ kWh}$ Kraftstrom für den Antrieb des Ventilators. Unter Zugrundelegung eines Preises für Gas von 3 Pf./m^3 und für elektrische Energie von 4 Pf. je kWh ergeben sich die Betriebsausgaben je 1000 m^3 Gastrocknung zu $6,82\text{ m}^3$ Heizgas = $\text{RM. } 0,205$ und zu $0,76\text{ kWh}$ = $\text{RM. } 0,030$, insgesamt zu $\text{RM. } 0,235$, mithin je m^3 Gastrocknung zu $0,0235\text{ Pf.}$ Bedienungskosten sind nicht in Rechnung zu stellen, da das Personal für die Gasaufbereitungsanlage die wenigen erforderlichen Handgriffe der Um-

stellung der Adsorber sowie der An- und Abstellung der Beheizung mitverrichten kann.

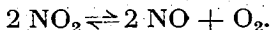
Eine zweite größere nach diesem Verfahren arbeitende Gastrocknungs- und Feinreinigungsanlage befindet sich zur Zeit im Bau.

C. Entfernung der Stickoxyde.

1. Bildung der Stickoxyde und ihr Anteil im Steinkohlengas.

Von den anorganischen, im Steinkohlengas enthaltenen Verbindungen erfordern die Stickoxyde, die nur in Konzentrationen zwischen 10^{-3} und 10^{-5} Vol.-% enthalten sind, eine besondere Beachtung. P. Schufftan¹⁾ nahm zunächst an, daß deren Bildung durch Oxydation von primär aus der Kohle abgespaltenem Ammoniak mit Kohlendioxyd oder Luftsauerstoff im Entgasungsraum gemäß der Reaktionsgleichung $2 \text{NH}_3 + 5 \text{CO}_2 = 2 \text{NO} + 3 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{CO}$ erfolgt, wofür die katalytischen Bedingungen sehr günstig liegen²⁾. Es zeigte sich jedoch durch spätere Untersuchungen, daß die auf diesem Wege gebildeten Stickoxydmengen sehr gering sind. Die Stickoxyde werden vielmehr bei Verbrennungsvorgängen als Nebenreaktion gemäß der Formel $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$ — 43200 cal gebildet und gelangen durch Rauchgaseinsaugung in das Gas. In reinem Steinkohlengas sind nach Untersuchungen von P. Schläpfer³⁾ nur etwa $2 \cdot 10^{-5}$ Vol.-% Stickoxyd, in den Verbrennungsabgasen von Gasflammen dagegen 10^{-3} bis $2 \cdot 10^{-2}$ Vol.-% Stickoxyde enthalten. Daraus erklärt sich auch, daß bei reinem Steinkohlengas oder Stadtgas mit einem Stickstoffgehalt von weniger als etwa 5% Harzausscheidungen praktisch nicht beobachtet werden, wohl dagegen bei höheren Stickstoffgehalten des Gases infolge der ihr Vorhandensein bedingenden Rauchgaseinsaugung.

Auf eine weitere Möglichkeit des Übertretens von Stickoxyden in das Gas hat F. Schuster⁴⁾ hingewiesen. Wenn bei dem halbdirekten oder direkten Ammonsulfatgewinnungsverfahren zur Absorption des Ammoniaks Kammersäure verwendet wird, die häufig $0,5$ — $5 \cdot 10^{-3}$ Gew.-% Stickstoffdioxyd enthält, so wird diese an das Gas abgegeben und bildet infolge der Gleichgewichtsreaktion



1) Von den Kohlen und Mineralölen Bd. I (1928), S. 198; Bd. II (1929), S. 31; Brennstoffchem. 13 (1932), S. 104. — Das Vorkommen von Stickoxyden in Koksfeingas wurde erstmalig im F. P. 638382 (vom 4. 12. 1926) der Soc. L'Air Liquide erwähnt.

2) Vgl. die Bildung von Salpetersäure aus Koksstickstoff bei der Herstellung von flüssiger Kohlensäure durch Verbrennen von Koks mit Luft nach L. Hackspill und A. Couder, Compt. rend. 176 (1923), S. 1811.

3) Bericht für den 3. Kongreß der Intern. Vereinigung der Gasindustrie, Paris 1937.

4) Brennstoffchem. 14 (1933), S. 469.

So fand Berkoff¹⁾ bei Stickoxydbestimmungen auf den Kokereien der holländischen Zechen Emma und Maurits zwischen dem Eingang und dem Ausgang der Ammoniak-sättiger Erhöhungen des Gehaltes an Stickoxyd um 100—200%.

2. Bildung von Harznebeln aus Stickoxyden.

Die geringen Anteile an Stickoxyd im Stadtgas liegen weitaus unterhalb der hygienisch oder für Korrosionen bedenklichen Grenzkonzentration. Jedoch vermögen sie zu sehr störend wirkenden Harzausscheidungen im Gasverteilungsnetz, insbesondere in Reglern, Zündflammen u. a. zu führen. Harzausscheidungen im Rohrnetz können auf verschiedenen Ursachen beruhen. Aus Gasen mit einem hohen Gehalt an Dämpfen stark ungesättigter Verbindungen, wie von Styrol, Inden, Cumaron, die sich vor allem in karburiertem Wassergas befinden, scheiden sich durch Polymerisation und Oxydation harzartige Verbindungen aus, die nach einem Vorschlag von K. Bunte, H. Brückner und G. Haas²⁾ als »Flüssigharze« bezeichnet werden (der amerikanische Ausdruck hierfür lautet »liquid phase gums«³⁾). Die Harznebel (»vapour phase gums«) bilden sich dagegen durch Kondensation von Stickoxyd mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die im Steinkohlengas enthalten sind. Ihre Bildung geht als Molekularreaktion ziemlich langsam vonstatten, sie entstehen zum größten Teil erst während der Speicherung des Gases in den Behältern und bilden zunächst Teilchen von ultramikroskopischer Größe. Bei feuchten Gasen bilden sie während der Abkühlung desselben im Rohrnetz Kondensationskerne für den kondensierten Wasserdampf und werden mit diesem zusammen niedergeschlagen; teilweise bleiben sie jedoch im Gas enthalten, so daß ihre Gesamtmenge bei der Verteilung von weitgehend getrocknetem Gas keine bemerkbare Verminderung erfährt. Die Einzelteilchen vergrößern sich allmählich und schlagen sich schließlich als feine Tröpfchen bei Richtungs- oder Geschwindigkeitsänderungen des Gases infolge der Prallwirkung nieder, so daß sie bei Reglerorganen und feinen Düsen zu unliebsamen Verstopfungen führen.

Das Stickoxyd (NO) lagert sich hierbei nicht direkt an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe an, es wird vielmehr, katalytisch beschleunigt, zunächst zu NO₂ oxydiert und dieses daraufhin in Nitrokörper von harzähnlichem Charakter übergeführt. Die Oxydationsgeschwindigkeit geringer Stickoxydgehalte wird zunächst stark durch Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen und weiterhin durch andere

¹⁾ Het Gas 51 (1931), S. 460.

²⁾ Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 754.

³⁾ W. H. Fulweiler, Ind. Eng. Chem. 24 (1932), S. 969, 1238; 25 (1934), S. 1028; Gas Journal (London) 207 (1934), S. 253; Amer. Gas Assoc. Monthly 13 (1934), S. 770.

Diolefine begünstigt. Zu diesen Stoffen gehören Butadien, Methyl- und Dimethylbutadien, Pentadien, Hexadien, Dihydrobenzolkohlenwasserstoffe und Zyklopentadien. Im Steinkohlengas dient als Oxydationsbeschleuniger vor allem das 1,3-Butadien. Diese katalytisch bedingte Reaktion ist auch als Ursache dafür anzusehen, weshalb selbst in Gasen mit niedrigem Sauerstoffgehalt geringe Mengen Stickoxyd rasch und vollständig zu verschwinden vermögen. Beschleunigend¹⁾ wirken für die Harzbildung gas- bzw. dampfförmig im Gas enthaltene Basen, wie Ammoniak, Pyridine u. a. So wurde in einem der Werke der GASAG, Berlin, beobachtet, daß unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen eine Verminderung des restlichen Ammoniakgehaltes im Endgas von 0,37 auf 0,14 g/100 m³ genügte, um Harzabscheidungen im Rohrnetz vollkommen zu verhindern. Ferner neigen nicht nur NO sondern überhaupt die sauren Bestandteile des Gases, wie Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff und deren Abkömmlinge in Gegenwart von Ammoniak dazu, mit einigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen harzähnliche polymere Produkte zu bilden.

W. H. Fulweiler (s. o.) gelang es, die Bildung der Harznebel im Ultramikroskop zu verfolgen. Zunächst besitzen sie eine durchschnittliche Teilchengröße von nur 0,000025 cm, die nicht mit den üblichen Filtern aus dem Gas entfernt werden können. Da sie ferner den Gesetzen der Brownschen Molekularbewegung folgen, lassen sie sich auch durch Stoßkondensation nicht abscheiden. Allmählich wachsen die Teilchen durch Zusammenballung jedoch zu makroskopischer Größe an und können aus dem Gas niedergeschlagen werden.

Die Harznebel erscheinen unmittelbar nach ihrer Abscheidung aus dem Gas zunächst als weiße kristalline Niederschläge, allmählich verfärben sie sich gelb, verlieren ihr kristallines Aussehen und bilden schließlich amorphe, rotbraune bis schwärzliche bröcklige Ablagerungen. Infolge ihres sauren Charakters sind sie in Alkalien löslich und werden durch Säuren wieder ausgefällt. Bei der Behandlung mit organischen Lösungsmitteln sind sie nur in Azeton löslich. In der Hitze zersetzen sie sich ziemlich heftig, zuweilen unter Verpuffung und Bildung eines koksähnlichen Rückstandes und Abspaltung von CO, CO₂ und NO. Dabei ist auch eine Abscheidung geringer Mengen Öl zu beachten. Ihre elementare Zusammensetzung, bei einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 350—400, ist etwa folgende: Gehalt an Kohlenstoff 55—62%, an Wasserstoff 6—6,5%, an Stickstoff 4—5%, an Schwefel 0,1—1%.

3. Verfahren zur Entfernung der Stickoxyde.

Die Verfahren zur Verminderung bzw. Entfernung der Stickoxyde aus dem Stadtgas können in zwei Gruppen unterteilt werden,

¹⁾ Kuhlmann, Erfahrungsaustausch der Chemiker der Gaswerke, Bayreuth 1938.

und zwar in solche, bei denen ihre Herausnahme aus dem Gas im Gang der normalen Gasaufbereitung erfolgt und in eine zweite Gruppe, bei denen die Stickoxyde durch besondere Verfahren aus dem Gas entfernt werden.

a) Entfernung der Stickoxyde während der Gasaufbereitung.

Infolge der geringen Löslichkeit des Stickoxyds (NO) in Wasser bei gewöhnlichem Druck findet während der Kühlung des Gases und bei der Auswaschung des Ammoniaks praktisch keine Verminderung desselben im Gas statt, während das NO₂ als Säurebildner in Wasser leicht löslich

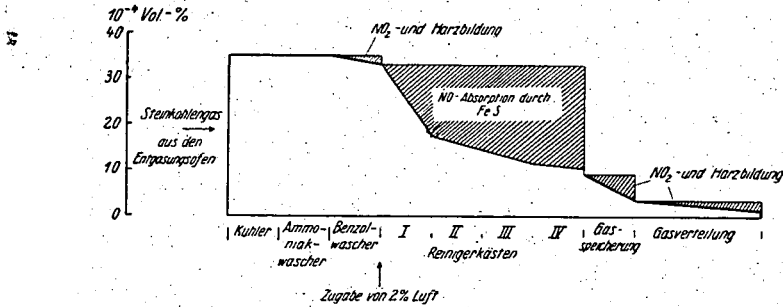


Abb. 13. Schematische Darstellung der Verminderung des Stickoxyd- und Stickdioxidgehaltes des Gases während der Aufbereitung und Fortleitung.

ist. Die Veränderung des Stickoxyd- und Stickdioxidgehaltes (NO) während der normalen Gasaufbereitung in einem Gaswerk, das mit starker Rauchgaseinsaugung (Stickstoffgehalt 12—14%) arbeitete, wurde zu folgenden Werten ermittelt (vgl. ferner Abb. 13)¹⁾:

Nach der Kühlung	35 · 10 ⁻⁴ Vol.-%
nach dem Ammoniakwascher	35 · 10 ⁻⁴ »
nach den Benzolwaschern	33 · 10 ⁻⁴ »
nach der Trockenreinigung	8 · 10 ⁻⁴ »
im Stadtgas hinter den Behältern	3,5 · 10 ⁻⁴ »

Daraus ergibt sich eine bemerkbare Verminderung des Stickoxyd- und Stickdioxidgehaltes im Verlauf der Gasaufbereitung nur in der Trockenreinigung. Eingehende Untersuchungen hierüber von R. Weber²⁾ sowie K. Bunte, H. Brückner und G. Haas³⁾ bestätigten die Angabe von P. Schuftan (s. o.), daß sich durch Einwirkung von NO auf Eisensulfid (FeS) schwarze Roussinische Salze der allgemeinen Formel Me^IFe(NO)₂S₃ bilden.

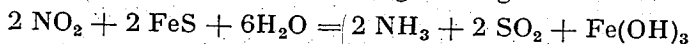
¹⁾ Gas- und Wasserfach 77 (1934), S. 81.

²⁾ Dissertation Zürich (1933), vgl. ferner A. Gayer und R. Weber. Brennstoffchem. 14 (1933), S. 405.

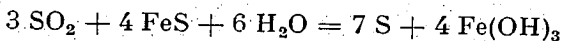
³⁾ Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 754.

Diese schwarzen Roussinschen Salze der eben angegebenen Formel, in der Me^I ein einwertiges Kation bedeutet, sind bei Licht- und Luftzutritt nur wenig beständig, sondern zerfallen allmählich unter Abspaltung von NO , das durch seinen typischen Geruch leicht festgestellt werden kann. Oberhalb 50° zersetzen sie sich langsam, bei etwa 80° spontan, ebenfalls unter Abspaltung von NO und Änderung ihrer Farbe. Dies gibt auch die Erklärung dafür, daß Roussinsche Salze in ausgebrauchter, regenerierter Gasreinigungsmasse nicht nachgewiesen werden können.

Ferner wurde festgestellt, daß bei der Einwirkung von NO_2 auf Eisensulfid gemäß der Bruttoreaktionsgleichung



zunächst Ammoniak, Schwefeldioxyd und Eisenoxydhydrat gebildet werden, worauf das primär entstandene Schwefeldioxyd mit weiterem Eisensulfid unter gegenseitiger Oxydation bzw. Reduktion nach der Bruttoformel



reagiert.

Störungen durch Harznebel konnten in früheren Zeiten nicht beobachtet werden, da die Trockenreinigung stets ohne Regenerierung der Masse durch gleichzeitige Luftzugabe betrieben wurde. Das in der Masse in reichlicher Menge enthaltene Eisensesquisulfid (Fe_2S_3), das zum Teil in $2 FeS + S$ zerfällt, genügte daher früher zur Bindung von Stickoxyd. Nach der allgemein üblich gewordenen laufenden Regenerierung der Gasreinigungsmassen in den Kästen durch stetige Luftzugabe ist jedoch nunmehr der Gehalt an Eisen-2-Sulfid zu gering, als daß sämtliche Stickoxyde in Form Roussinscher Salze gebunden werden könnten. Es wurde daher vom Gasinstitut (K. Bunte, H. Brückner und G. Haas, s. o.) und unabhängig davon von C. W. Jordan, A. L. Ward und W. H. Fulweiler¹⁾ vorgeschlagen, entweder vor der Trockenreinigungsanlage einen Vorreiniger einzuschalten oder bei einer ausreichend bemessenen Größe der Anlage die zur Regenerierung der Masse erforderliche Luft

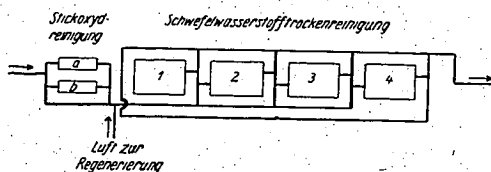


Abb. 14. Stickoxydentfernung aus Steinkohlengas nach dem Verfahren des Gasinstituts.

erst nach dem ersten Kasten zuzugeben und diesen bei der Umschaltung der Kästen nicht mit einzubeziehen. Das Prinzip der Einschaltung eines Stickoxydreinigers nach dem Verfahren des Gasinstituts zeigt die Abb. 14, wobei die Schaltmöglichkeiten des Hauptreiniger

gers vollkommen unverändert bleiben. Dabei müssen jeweils zwei parallel geschaltete Vorreiniger vorgesehen werden. Wenn die Masse des einen

¹⁾ A. P. 1976704, Ind. Engng. Chem. 27 (1935), S. 1180.

Vorreinigers mit Stickoxyd gesättigt ist, wird sie verworfen und gleichzeitig auf den zweiten Reiniger umgeschaltet. Nach dem Stuttgarter Verfahren¹⁾ sind unter Verwendung bestimmter Zusätze und bei Einhaltung einer besonderen Betriebsführung die NO-Reinigungsmassen regenerierfähig. Da der Masseverbrauch für die Stickoxydentfernung sehr gering ist, lohnt es andererseits kaum, diese zu regenerieren und erneut einzusetzen.

Dieses Verfahren der Einschaltung eines Vorreinigers vor die trockene Schwefelreinigung hat sich auf verschiedenen Gaswerken gut bewährt. So können nach Kuhlmann (s. o.) bei Füllung des Vorreinigers mit alkalifreier bzw. schwach schwefelsäurehaltiger ausgebrauchter Masse mit 100 kg derselben 200000 m³ Gas von Stickoxyd gereinigt werden.

Nach eingehenden Untersuchungen von R. Harth und H. Muser²⁾ wird bei Einschaltung eines mit Luxmasse gefüllten Vorreinigers oder Einführung der Regenerationsluft erst hinter dem ersten Kasten die Entfernung der Stickoxyde auf etwa 98% gesteigert, dabei ist es aber zweckmäßig, die Luftzugabe vor dem zweiten Reinigerkasten nicht ohne Grund zu hoch zu halten, um eine weitere Verminderung des NO-Gehaltes auch in den folgenden Reinigern noch zu ermöglichen. Eine Weiter-schaltung des ersten Kastens in der sonst üblichen Weise ist selbstverständlich unmöglich, da andernfalls die gebildeten Roussinschen Salze wieder zersetzt werden und NO an das Gas abgegeben wird. Ebenso muß die mit Roussinschen Salzen beladene ausgebrauchte Masse bei ihrer Regenerierung sehr sorgfältig belüftet werden, um diese vollständig zu zersetzen.

Aus betrieblichen Gründen ist für die Stickoxydentfernung zu empfehlen, einen besonderen Kasten oder Turmreiniger zur NO-Entfernung vorzuschalten. Die Reinigerkästen können dann ohne Abänderung in der üblichen Weise umgeschaltet werden. In diesem Vorreiniger wird eine bereits teilweise angereicherte Masse mit Lockerungszusätzen eingebracht, dadurch steigt der Druckverlust in ihr im Dauerbetrieb nur langsam an. Vor dem Öffnen eines derartigen Vorreinigers ist es ratsam, diesen mit einem Schutzgas auszuspülen. Die Entzündlichkeit der Masse kann auch durch eine teilweise Regenerierung mit einem entsprechenden Gas-Luftgemisch unter Umwälzung mit einem Gebläse und einer Kühleinrichtung vor dem Austragen vermindert werden. Eine Auswechslung des Vorreinigers ist nur in großen Zeitabständen erforderlich, im praktischen Betrieb wurde je kg Masse bisher eine Absorption von 100 cm³ NO erzielt, dabei war die Masse jedoch bei weitem noch nicht erschöpft.

Ebenso gelingt eine weitgehende Entfernung der Stickoxyde aus dem Gas als Nebenwirkung der elektrischen Entteerung, wie diese von Fehl-

¹⁾ Vgl. 2. Teil, S. 303.

²⁾ Gas- und Wasserfach S1 (1938), S. 890.

mann¹⁾ erstmalig beobachtet wurde. Der Wirkungsgrad der Entfernung des Stickoxyds durch das Elektrofilter wurde zu 90—95% ermittelt. Es ist anzunehmen, daß die Einwirkung des elektrischen Feldes zu einer weitgehenden Oxydation des NO zu NO₂ durch die gleichzeitig im Gas enthaltenen Spuren Sauerstoff führt, das daraufhin infolge seines sauren Charakters bei der Ammoniakauswaschung mit entfernt wird.

b) Entfernung der Stickoxyde durch besondere Verfahren.

Die besonderen Verfahren zur Entfernung der Stickoxyde aus dem Gas beruhen zumeist auf Waschverfahren oder auf einer katalytischen Reduktion derselben zu Ammoniak. Das beste Absorptionsmittel stellt nach einer Mitteilung von H. A. J. Pieters²⁾ alkalische Natriumsulfitlösung dar, dies wird von V. Porrazzo³⁾ bestätigt. Bergfeld⁴⁾ hat die Auswaschung der Stickoxyde mit hochkonzentrierten Lösungen saurer Phosphate oder Arseniate in Gegenwart von Sauerstoff empfohlen, Bergfeld⁵⁾ und die Ges. Linde⁶⁾ haben sich ihre Auswaschung mit sauren Chromatlösungen schützen lassen.

Eine katalytische Reduktion der Stickoxyde ist bei erhöhter Temperatur möglich in Gegenwart von reduziertem Kupfer oder Eisen⁷⁾. Da diese Metalle jedoch nicht schwefelfest sind, verwendeten H. Tropsch und R. Kaßler⁸⁾ gegen Schwefelverbindungen unempfindliche Kontakte. Als am besten geeignet erwies sich Molybdänsulfid, mit dem bei 250° und einer Raumgeschwindigkeit von 4000 noch eine quantitative Umsetzung erzielt wurde. Nach Untersuchungen von H. Hollings, W. K. Hutchison und R. H. Griffith⁹⁾ werden beim Überleiten des Gases über einen Nickelkontakt bei 100° bereits die Stickoxyde vollständig reduziert. Bei dieser Temperatur wird jedoch der Katalysator allmählich durch den Sauerstoffgehalt des Gases vergiftet. Erst oberhalb 150° bildet letzteres Wasser. Bei 160—180° kann daraufhin die stündliche Strömungsgeschwindigkeit des Gases für eine vollkommene Entfernung des Stickoxyd- und Sauerstoffgehaltes aus dem Gas rund das 1500fache des Kontaktvolumens betragen.

Nachdem die Entfernung der Stickoxyde durch eine entsprechende Führung der Trockenreinigung oder auch durch die elektrische Entteerung

¹⁾ Erfahrungsaustausch der Chemiker der Gaswerke, Bayreuth 1938.

²⁾ Brennstoffchem. **12** (1931), S. 285.

³⁾ Gas Age Record **72** (1933), S. 123.

⁴⁾ DRP. 449287.

⁵⁾ F. P. 678326.

⁶⁾ DRP. 520793, 521031.

⁷⁾ L'Air Liquide, DRP. 484055, F. P. 642720.

⁸⁾ Brennstoffchem. **12** (1931), S. 345.

⁹⁾ Gas World **107** (1937), Nr. 2778, S. 379; Gas Journal (London) **220** (1937), Nr. 3886, S. 475.

erreicht werden kann, haben die besonderen Verfahren bis auf Ausnahmefälle ihre Bedeutung verloren.

c) Auswirkungen der Stickoxydentfernung aus dem Gas.

Das Verfahren der Stickoxydentfernung besitzt nicht nur für die Vermeidung der Harzbildung im Gasverteilungsnetz Bedeutung. Es ist in gleichem Maße wertvoll für das Benzorbonverfahren. Bei diesem muß bisher die Benzorbonkohle im allgemeinen nach einer Beladung mit insgesamt 80—150 kg Benzol/kg Kohle ausgewechselt werden, da deren Adsorptionsvermögen sich infolge Verringerung der aktiven Oberfläche stetig vermindert. Dies beruht auf der gleichzeitigen Adsorption von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und von Stickoxyd, worauf diese infolge ihrer Verdichtung auf der Kohleoberfläche wesentlich schneller unter Ausscheidung von Harzen reagieren und die Kapillaren verkleben und verstopfen. Bei einer vorausgehenden Stickoxydentfernung durch Vorreinigung des Gases läßt sich die Lebensdauer der Aktivkohlefüllung wesentlich steigern.

D. Entfernung des Naphthalins.

1. Allgemeines.

Der Naphthalingehalt des Steinkohlengases ist zunächst im wesentlichen von der Art der Entgasungsräume und der Höhe der Entgasungstemperatur abhängig. Das Naphthalin wird in Form von Sekundärreaktionen bei der thermischen Zersetzung von aliphatischen und von Benzolkohlenwasserstoffen gebildet, seine Menge steigt daher mit zunehmender Entgasungstemperatur an. Ebenso wird sie erhöht mit zunehmender Kammerbreite (langsamer Entgasung) oder bei einer ungenügenden Füllung des Entgasungsraumes.

Der überwiegende Teil des Naphthalins wird bereits bei der Kühlung während der Ausscheidung des Teers aus dem Gas mit ausgeschieden. Dabei ist folgendes zu beachten: Je langsamer die Kühlung des Gases erfolgt, in um so vermehrtem Maße löst sich das dampfförmig im Gas enthaltene Naphthalin im Teer auf. Gefördert wird diese »Auswaschung« des Naphthalins durch Großraumkühler¹⁾. Deren Wirkungsweise beruht im wesentlichen nicht auf einer Kühlung des Gases sondern auf einer starken Verringerung der Raumgeschwindigkeit in diesem. Infolgedessen scheiden sich die im Gas mitgeführten Teertröpfchen schleierförmig aus dem langsam von unten nach oben geführten Gasstrom aus, lösen bei ihrem langsamen Fall weitere Teer- und Naphthalin-

¹⁾ Verhandlungen des DVGW 1899, Journ. f. Gasbel. 42 (1899), S. 469; K. Bunte, Journ. f. Gasbel. 63 (1920), S. 181.

dämpfe auf und reichern sich bei einer genügend langen Berührungsdauer bis zur Grenze ihrer Lösungsfähigkeit mit diesen an. Dabei ist zu beachten, daß die Naphthalinlöslichkeit mit zunehmender Temperatur ansteigt, also der Raumkühler mit einer nicht zu niedrigen Temperatur betrieben werden soll.

Bei einer zu rasch durchgeführten Kühlung und bei zu hoher Gasgeschwindigkeit wird das Gas abgeschreckt, das kondensierte Naphthalin bleibt in Form feinsten leichter Schuppen im Gas enthalten und wird von diesem zum Teil durch die Aufbereitungsanlagen mitgerissen, so daß der Naphthalingehalt des Gases zu hohe Werte beibehält. In diesem Falle hat das an den Wandungen abgekühlte Gas ferner eine niedrigere Temperatur als in der Mitte des Kühlers. Wenn sich also Gas von der Kühlfläche und vom Innenraum mischt, so bildet sich eine mittlere Gas-temperatur, bei der nicht mehr die gleichen Mengen Naphthalin, Teer und Wasser dampfförmig bleiben können. So beträgt der Sättigungsdruck von Naphthalin bei 40° 0,320 Torr, entspr. 209,9 g/100 m³, bei 10° dagegen nur 0,021 Torr, entspr. 15,2 g/100 m³. Tritt also eine Mischung gleicher Volumina Gas von 40° und 10° ein, so beträgt die Mischtemperatur 25°. Es sind dann zunächst 112,6 g Naphthalin je 100 m³ enthalten, gemäß dem Sättigungsdruck sind jedoch nur 56,5 g dampfförmig beständig, so daß 56,1 g/100 m³ sich in Form feiner Schüppchen ausscheiden und zum größten Teil vom Gas nebelförmig mitgetragen werden.

Wenn das Gas einer Entbenzolierung unterworfen wird, gelinert es ebenfalls, den Naphthalingehalt auf ein für Niederdruckverteilungsnetze unschädliches Maß zu verringern¹⁾. Bei Anwendung des Aktivkohleverfahrens wird als Nebenwirkung das Naphthalin quantitativ entfernt (vgl. S. 4), bei dem Waschölverfahren ist das Ausmaß der gleichzeitigen Naphthalinreinigung stark von der Art der Betriebsführung abhängig²⁾.

Die besondere Auswaschung des Naphthalins aus Steinkohlengas wurde erstmalig von Young im Jahre 1897 in England und unabhängig davon von J. Bueb³⁾ vorgeschlagen. Als Naphthalinwaschöl verwendet man im allgemeinen Steinkohlenteeröl. An ein solches müssen folgende Anforderungen gestellt werden: Praktische Freiheit von Naphthalin, gutes Lösungsvermögen für Naphthalin, geringe Emulgierbarkeit, niedrige Viskosität, Freiheit von Asphaltstoffen. Die Löslichkeit von Naphthalin in den einzelnen Fraktionen von Steinkohlenteeröl wurde vom Verfasser⁴⁾ zu folgenden Werten bestimmt:

1) K. Brüggemann, Brennstoffchem. 13 (1932), S. 329. 57

2) Th. Payer und K. Baum, Handbuch der Gasindustrie Bd. III, 2. Teil, S. 131; vgl. ferner K. Bunte und H. Brückner, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 666, 711.

3) Journ. f. Gasbel. 42 (1899), S. 470.

4) Unveröffentlicht.

Zahlentafel 5.

Löslichkeit von Naphthalin in den einzelnen Fraktionen von Steinkohlenteeröl (je 100 g Lösung)

°C	Ausgangssöl 230—350°	Fraktion					
		230—250°	250—270°	270—290°	290—310°	310—330°	330—350°
10	11,4 %	2,4 %	3,7 %	12,8 %	15,7 %	14,6 %	13,4 %
20	17,2 %	7,2 %	8,6 %	19,0 %	21,1 %	19,1 %	19,2 %
30	23,6 %	14,2 %	15,6 %	26,5 %	28,2 %	24,7 %	26,2 %
40	31,6 %	24,2 %	25,8 %	35,7 %	37,2 %	32,2 %	34,8 %

Daraus ergibt sich, daß als Naphthalinwaschöl vornehmlich eine Steinkohlenteerölfraction von 270—360° geeignet ist. Die abnehmende Beständigkeit der Inhaltsstoffe des Steinkohlenteers mit zunehmendem Siedepunkt gegenüber Polymerisations- und Verdickungserscheinungen, die sich bereits bei kurzem Stehen frisch destillierter Proben durch starkes Nachdunkeln bemerkbar macht, ließe es sogar zweckmäßig erscheinen, für Naphthalinwaschöl die Siedegrenze von 270—310° zu bevorzugen, falls die Fraktion 310—350° anderweitig, beispielsweise für die Herstellung von Straßenbaustoffen, verwendet werden kann. Dieses oberhalb 270° siedende Teeröl hat ferner den Vorteil, daß es infolge seines höheren Molekulargewichts bereits schneller mit Benzol gesättigt ist.

Vom Gasinstitut¹⁾ wurden folgende Anforderungen für die Beschaffenheit von Naphthalinwaschöl gestellt:

1. Dichteverhältnis bei 20° 1,1—1,2,
2. Siedegrenzen bis 200° höchstens 2 Vol.-%,
von 200—270° » 8 Vol.-%,
von 270—300° » 10 Vol.-%,
von 300—350° mindestens 72 Vol.-%,
von 350° bis Siedeschluß rd. 8 Vol.-%,
3. die Fraktionen von 200—230° und von 230—270° dürfen bei Abkühlung auf —10° keine festen Ausscheidungen ergeben,
4. Viskosität (nach Engler bei 50°) rd. 2,2° E,
5. Asphaltgehalt (Unlösliches in Normalbenzin) 0%,
6. Aufnahmefähigkeit des Waschöls (nach F. Pannertz)²⁾ 25—30%,
7. Satzfreiheit bei 20°,
8. gleichmäßiger Siedeverlauf zwischen 300 und 350°.

Eine Beschränkung des Phenolgehaltes im Waschöl ist nicht erforderlich, vielmehr erhöhen die Phenole das Lösungsvermögen für Naphthalin und reinigen das Gas gleichzeitig von verharzbaren Stoffen.

¹⁾ Ergänzungen zum Gaskursus 1936, S. 6.

²⁾ Journ. f. Gasbeleuchtung 54 (1911), S. 1004.

Eine Verwendung von rohem Braunkohlenteeröl, ebenso von Wassergasteer oder Vertikalofenteer kann empfohlen werden, zumal wenn bei den letzteren zuvor der Pechanteil durch Destillation abgetrennt worden ist. Dieses Öl läßt sich nach Ausgebrauch zudem als Karburieröl verwenden.

Die Einschaltung der Naphthalinwäsche — falls sie erforderlich ist — in den normalen Gang der Gasaufbereitung erfolgt zweckmäßig hinter der Kühlung und Teerscheidung, wobei die Gastemperatur rd. 25° betragen soll, worauf sich ein weiterer Schlußkühler anschließen soll.

Wenn im Verlauf der Gasaufbereitung eine Trocknung des Gases stattfindet, wird die Auswaschung des Naphthalins, falls diese erforderlich ist, hinter der Trocknungsanlage eingegliedert. Dadurch vermeidet man die Ausscheidung von Wasser im Waschöl und erreicht eine erheblich längere Gebrauchsmöglichkeit des Öls. Es kann hierbei jedes an sich geeignete Waschöl aus Steinkohlenteer verwendet werden. Ferner hat sich Gasöl¹⁾ sehr geeignet erwiesen. Der Naphthalingehalt des Gases wird mit diesem im Winter zwischen 1 bis 2 g, im Sommer zwischen 5 bis 6 g/100 m³ Gas (15°, 760 Torr) gehalten. Das naphthalingesättigte Gasöl soll wasserfrei sein und kann ohne weiteres als Dieselöl verwendet werden.

2. Naphthalinauswaschung bei normalem Druck.

Als Naphthalinwäscher werden zumeist rotierende oder Hordenwascher normaler Bauart verwendet und die Auswaschung erfolgt nach dem Gegenstromprinzip. Der geringe Naphthalingehalt des Gases zwingt jedoch dazu, das Öl bis zu seiner Aufsättigung längere Zeit im Umlauf zu halten. Um hierbei zu verhindern, daß allmählich eine Verringerung des Wirkungsgrades eintritt, wird der Hordenwascher in zwei oder mehrere Abschnitte unterteilt, wobei das Gas zunächst mit dem bereits mit Naphthalin angereicherten und erst zuletzt mit frischem Öl ausgewaschen wird. Bei rotierenden Wäschern wird das Öl in den einzelnen Kammern belassen, bis es in der Kammer der Gaseintrittsseite erschöpft ist. Nach deren Entleerung wird die Füllung der zweiten Kammer nach der ersten umgepumpt usw. An der Gasaustrittsseite kommt das Gas daraufhin wiederum mit ungebrauchtem Öl in Berührung. Die rotierenden Wäscher enthalten Einbauten von Scheibenbürsten oder Trommeln, die mit Füllkörpern gefüllt sind. Auf ihrer Unterseite tauchen sie in das Waschöl ein und werden frisch benetzt.

Für die Entfernung des Naphthalins ist ferner der statische Wäscher System Wilton von Zimmermann & Jansen, Düren²⁾, empfohlen worden, der sich in England bewährt hat.

¹⁾ B. Thorpe, Gas Journal (London) 197 (1932), Nr. 3584, S. 196; vgl. ferner P. Hauri, Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas- und Wasserfachmännern 16 (1936), S. 125.

²⁾ Vgl. Handbuch der Gasindustrie Bd. III, 2. Teil, S. 147.

Bei der Größengestaltung der Wäscher sind je 1000 m³ täglicher Gasaufbereitung 15—30 m² Waschfläche zu rechnen. Der Restgehalt an Naphthalin soll 3—5 g nicht überschreiten.

Für ein Werk mit rd. 20000 m³ täglicher Gaserzeugung kostet ein Naphthalinwascher etwa RM. 14000,—. Für die Auswaschung von 30 g Naphthalin/100 m³ Gas (6 kg Naphthalin/Tag) werden 30 kg Waschöl verbraucht (Kosten RM. 4,50/Tag). Für Amortisation und Verzinsung sind RM. 0,90/Tag einzusetzen, die durch den Erlös für das ausgebrauchte Öl (zum Teerpreis) wieder gedeckt werden. Ohne Berücksichtigung der Wartungs- und der Antriebskosten beziffern sich die Ausgaben für die Naphthalinauswaschung also zu 0,023 Pf./m³ Gas.

3. Naphthalinauswaschung bei erhöhtem Druck.

Die Fortleitung des Stadtgases unter erhöhtem Druck stellt an die Entfernung des Naphthalins gesteigerte Anforderungen. Um bei Bodentemperaturen, wie sie im Winter bei starkem Frost auftreten können, gegen jede Naphthalinausscheidung im Hochdrucknetz gesichert zu sein, ist der höchstzulässige Naphthalingehalt auf $\frac{5}{p}$ g/100 m³ zu beschränken¹⁾, worin p den Betriebsdruck darstellt, unter dem das Gas gefördert wird. Dies bedeutet, daß bei den zur Zeit z. B. in Fernleitungen angewendeten Drücken der Naphthalingehalt auf weniger als 1 g/100 m³ ermäßigt werden muß. Die bei der Benzolauswaschung mit Waschöl erzielte gleichzeitige Entfernung des Naphthalins genügt diesen Anforderungen ebensowenig wie die Naphthalinauswaschung bei Niederdruck mit Anthrazenöl. Nur bei der Benzolgewinnung nach dem Aktivkohleverfahren oder bei der Gastrocknung nach dem Verfahren des Verfassers (vgl. S. 32) wird als Nebenwirkung das Naphthalin quantitativ mitentfernt.

Für die Entnaphthalinung unter erhöhtem Druck sind daher Hochdruckverfahren entwickelt worden, bei denen auch die im Niederdruckverfahren nicht mehr auswaschbaren Naphthalinreste ausgewaschen werden.

a) Koppers-Verfahren.

Bei dem Verfahren der Fa. H. Koppers G. m. b. H.²⁾ (vgl. Abb. 15) wird das auf etwa 5 atü verdichtete Gas zunächst in drei Hochdruckkühlern auf etwa 40° gekühlt, wobei nur Wasser ausfällt, während das Naphthalin noch dampfförmig im Gas verbleibt. Aus diesem vorgekühlten Gas wird in einem Hochdruck-Kolonnenwascher der Anteil

¹⁾ Vgl. Handbuch der Gasindustrie Bd. VI, 1. Teil, S. 94.

²⁾ DRP. 658 750; Technische Blätter, Beilage der Dtsch. Bergwerkszeitung 26 (1936), S. 171.

des Naphthalins, das sonst bei einer weiteren Kühlung ausfallen würde, mit Anthrazenöl, das von der zweiten Waschstufe für Naphthalin stammt, ausgewaschen. Diesem Naphthalinvorwascher folgen zwei weitere indirekte Kühler, die das Gas auf die jeweilige Außentemperatur herunterkühlen, und eine Trocknung mit Kalziumchloridlösung (Dichteverhältnis 1,4), die den Taupunkt des Gases auf etwa $+5^{\circ}$ ermäßigt. Das getrocknete Gas wird schließlich in einen zweiten Naphthalinwascher mit frischem Anthrazenöl behandelt, worauf der restliche

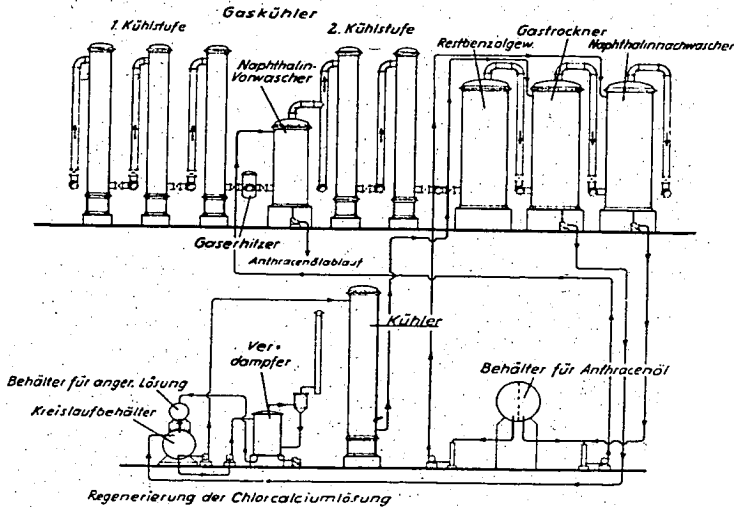


Abb. 15. Entnaphthalinung und Gastrocknung, Bauart Koppers.

Naphthalinengehalt unterhalb des in den Krümmhübler Richtlinien geforderten Wertes liegt.

Das mit Naphthalin angereicherte Waschöl kann, ähnlich der Austreibung der Benzolkohlenwasserstoffe, aus Benzolwaschöl regeneriert werden. Zu diesem Zweck wird das auf etwa 150° vorerhitzte Anthrazenöl in einem Abtreiber mit überhitztem Wasserdampf von seinem Gehalt an Leichtölen und Naphthalin befreit. Das Destillat (etwa 20% der Ausgangsmenge) wird auf 50° gekühlt, um bei der Trennung von Öl und Wasser eine Ausscheidung von festem Naphthalin zu vermeiden und erst daraufhin in Kristallisierpfannen weiter abgekühlt.

Zur Rückgewinnung der konzentrierten Kalziumchloridlösung wird ein Teil der verdünnten Lauge in einem Verdampfer entwässert; gekühlt und zu dem Sammelgefäß für die Lauge wieder zurückgeführt.

Bis Frühjahr 1939 waren 11 derartige Entnaphthalinungs- und Gas-trocknungsanlagen mit einer täglichen Leistungsfähigkeit von insgesamt 5,3 Mio m³ Gas in Betrieb und in Bau.

b) Otto-Verfahren.

Im Gegensatz zu dieser mehrstufigen Auswaschung nach Koppers arbeitet das von A. Pott und H. Broche¹⁾ gemeinsam mit der Ruhrgas A.-G. entwickelte Verfahren, das von Dr. C. Otto & Co. gebaut wird, in einer Stufe. Dieses Verfahren wird in den Betrieb der Kompressorstationen für das Ferngas mit nachfolgender Schlußkühlung eingefügt und nützt die entwickelte Verdichtungswärme zur Verdampfung eines geeigneten Naphthalinlösungsmittels, meist Tetralin, aus. Dessen Dämpfe werden bei der nachfolgenden Kühlung zusammen mit dem Naphthalin niedergeschlagen, wobei der erhöhte Druck, unter dem das Gas steht, die nahezu restlose Ausscheidung erleichtert.

Eine schematische Darstellung des Verfahrens zeigt die Abb. 16. Das Gas tritt aus dem Verdichter mit einer Temperatur von etwa 95° bei 1 in den unteren Teil des Naphthalinwaschers ein und wird hier durch eine Tauchvorrichtung 2 gezwungen, seinen Weg durch das Lösungsmittel 3 (Tetralin oder andere geeignete Öle) zu nehmen, das eine Temperatur von etwa 90° C aufweist. Das Gas kommt mit dem Öl in innige Berührung, gibt an dieses einen kleinen Teil des Naphthalins ab und belädt sich mit Öldämpfen. In dem oberen Teil des Waschers ist ein mit Drahtspiralen ausgefüllter Tropfenfänger 4 angebracht, in dem vom Gas mitgerissene Ölnebel zurückgehalten werden. Dann tritt das Gas, zusammen mit den naphthalinhaltigen Öldämpfen, aus dem Wascher in den auf diesen aufgesetzten indirekten Kühler, der in zwei Stufen unterteilt ist. In der unteren Stufe, in der das Gas in Querrohrkühlelementen 5 durch Wasser im Gegenstrom auf etwa 25—30° C abgekühlt wird, wird der größte Teil des Öls und Naphthalins in flüssiger Form ausgeschieden. In den Elementen 6 der oberen Stufe des Kühlers erfolgt wieder im Gegenstrom die Tiefkühlung des Gases auf etwa 5° C durch verdampfendes Ammoniak. Durch diese von Traenkner vorgeschlagene Maßnahme werden die letzten Reste des Öls und Naphthalins kondensiert. Das entnaphthalinte Gas verläßt den Kühler bei 7.

Die bei der Gaskühlung anfallenden Wärmemengen werden auf Kühlwasser übertragen, und zwar in der ersten Stufe unmittelbar, in der zweiten mittelbar über einen Ammoniakkreislauf und den Kühler der Kältemaschine. Die Zulufttemperatur des Kühlwassers soll 25—30° C nicht übersteigen, es kann also rückgekühltes Wasser im Kreislauf

¹⁾ DRP. 584 048, 594 115, 594 796; vgl. ferner Brennstoffchem. 11 (1930), S. 443.

verwendet werden mit den nach der Jahreszeit bedingten Zusatzmengen an Frischwasser. Das Kühlwasser für die erste Kühlstufe tritt bei 8 ein, durchläuft nacheinander die Kühlelemente 5 von oben nach unten und fließt bei 9 wieder aus und von hier zum Rückkühlwerk. Das für die Kühlung der zweiten Stufe erforderliche verflüssigte Ammoniak tritt

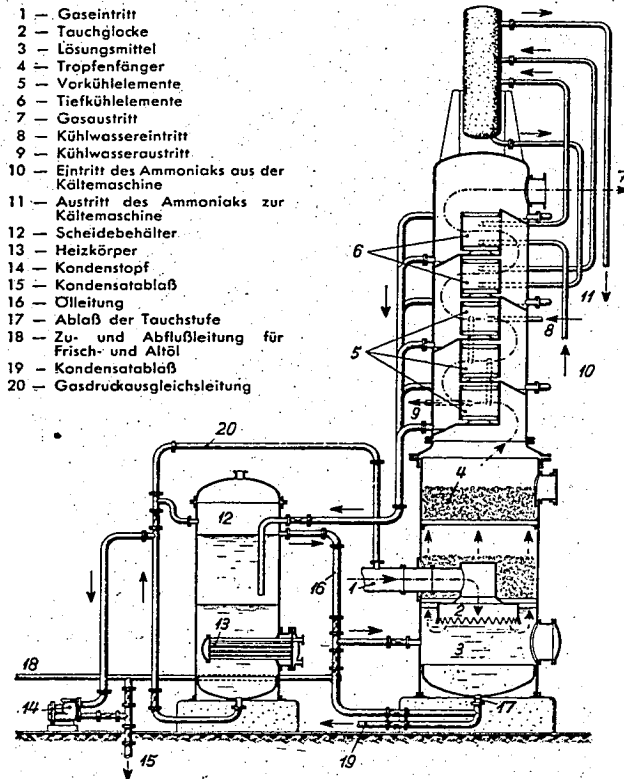


Abb. 16. Entnaphthalinung und Gastrocknung nach dem Verfahren von A. Pott und H. Brochie.

bei 10 ein, durchströmt erst das obere Kühlelement 6, tritt dann in den Scheidetopf für flüssiges und dampfförmiges Ammoniak, strömt weiter durch das untere Kühlelement 6, durchstreicht nochmals den Scheidetopf und geht schließlich als Dampf bei 11 zur Kältemaschine zurück.

Das Kondensat aus den beiden Stufen des Kühlers fließt in einen Scheidebehälter 12 und wird hier in Öl und Wasser getrennt. Zur besseren Scheidung kann die Flüssigkeit in dem Behälter durch ein Heiz-

system 13 erwärmt werden. Das Wasser wird durch einen Kondensstropf 14 und 15 abgelassen, das Öl gelangt durch die Leitung 16 zurück zur Tauchstufe des Naphthalinwaschers und wird erneut dem Kreislauf zugeführt. Die Leitung 20 dient zum Gasdruckausgleich. Wenn sich im Laufe der Zeit das Tetralin mit dem Naphthalin bis zur Sättigung angereichert hat, wird es bei 17 abgelassen und durch die Leitung 18 der Weiterverarbeitung zugeführt. Dafür wird der Tauchstufe des Naphthalinwaschers ebenfalls durch die Leitung 18 frisches Öl durch eine Pumpe zugeführt, deren Leistung so bemessen ist, daß sie den jeweiligen Betriebsdruck überwindet. Wenn sich bei Betriebsschwankungen ausnahmsweise Wasser auch im Wascher niederschlägt, so kann es durch den Abfluß 19 entfernt werden.

Bei dem Verfahren wird das Steinkohlengas unter einem Druck von 5—10 atü auf 5° abgekühlt und bei Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel beträgt dessen Gehalt im Endgas weniger als $\frac{0,75}{p}$ g/Nm³, die Verluste sind demnach gering. Der Naphthalingehalt im Endgas ermäßigt sich auf weniger als $\frac{5}{p}$ g/100 Nm³, also eine unbedeutende Restmenge.

Die Zahl der nach diesem Verfahren betriebenen bzw. im Bau (1939) befindlichen Anlagen beträgt 17, ihre stündliche Belastungsfähigkeit meistens rd. 20000 m³, die kleinste hat einen Durchsatz von 6000 m³/h.

4. Naphthalinentfernung durch Zugabe von Lösungsmitteln zum aufbereiteten Gas.

Die häufig auftretende starke Verkrustung von Gasverteilungsnetzen bei der Fortleitung von Stadtgas mit hohem Naphthalingehalt hat schon frühzeitig¹⁾ zu Vorschlägen geführt, das abgeschiedene Naphthalin durch die Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels oder dessen Dämpfen wieder herauszulösen und damit die Querschnittsverengung zu beseitigen. Die Ablagerung des Naphthalins erfolgt dadurch, daß seine Taupunkttemperatur bei der Abkühlung des Gases im Erdboden unterschritten und das Naphthalin in Form feiner Schuppen ausgeschieden wird, die zum Teil vom Gas fortgetragen und erst nach Verringerung der Gasströmungsgeschwindigkeit in Nebenleitungen abgelagert werden. Die einzelnen nebeneinander abgelagerten feinen Schuppen rekristallisieren daraufhin im Verlauf längerer Zeitabschnitte zu großkristallinen Schuppen von bis zu etwa 5 cm Durchmesser. Dazu kommt, daß infolge von Temperaturschwankungen im Erdboden und

¹⁾ Vgl. P. Eitner, Journ. f. Gasbel. 42 (1899), S. 89.

ungleichmäßiger Sättigung des Gases mit Naphthalindampf das abgeschiedene Naphthalin zu »wandern« vermag.

Die Behebung von Naphthalinausscheidungen im Rohrnetz kann nach zwei grundsätzlich verschiedenen Verfahren erfolgen. Zunächst ist es möglich, durch die Einführung des Naphthalinlösungsmittels an den höchsten Punkten der Rohre diese zu spülen. Bei der Wahl eines derartigen Lösungsmittels sind folgende Anforderungen anzustreben:

1. hohes Lösevermögen für Naphthalin,
2. gleichzeitig gutes Lösevermögen für sonstige organische, verkrustete Stoffe,
3. keine Einwirkung auf Rohrrinnenschutzmittel (Innenasphaltierung),
4. keine Einwirkung auf Metalle, insbesondere auf Eisen, Blei und Aluminium,
5. keine Verminderung der Dichtigkeit von Teerstricken,
6. geringes Quellvermögen für Gummi, Leder usw.,
7. geringe Verdampfungsverluste (niedriger Sättigungsdruck),
8. geringe Löslichkeit in Wasser,
9. geringes Emulsionsvermögen,
10. hohe Kapillarität (Kriechvermögen),
11. geringe Zähigkeit,
12. keine Abgabe schädlicher Dämpfe an das Gas, die zu harzähnlichen Ausscheidungen zu führen vermögen,
13. Nichtbeeinflussung der Brenneigenschaften des Gases,
14. leichte Beschaffung und niedriger Preis.

Sämtliche dieser Anforderungen werden erwartungsgemäß von keinem der bisher vorgeschlagenen Stoffe voll erfüllt. Es ist daher erforderlich, die Vorteile der einzelnen Mittel gegenüber den Nachteilen abzuwägen.

Das weitaus beste Lösungsvermögen für Naphthalin und sonstige Ablagerungen, abgesehen von einzelnen Harzen, weist Reinbenzol auf, das aus preislichen Gründen und infolge seines hohen Sättigungsdruckes kaum Verwendung finden dürfte. Dagegen sind die Homologen des Benzols¹⁾, wie Xylol und die Trimethylbenzole (Lösungbenzol I und II) recht gut geeignet und bilden auch den wesentlichsten Inhaltsstoff mehrerer im Handel befindlicher Naphthalinlösungsmittel. Ferner sollen die Dämpfe des Lösungsmittels die Eigenschaft haben, von den Naphthalinkristallen soweit aufgenommen zu werden, daß diese Kristalle zusammenschmelzen, dies gilt beispielsweise für die niedriger siedenden Benzolkohlenwasserstoffe.

Die zweite Gruppe von Verfahren hat im wesentlichen folgende Grundlagen. Zu dem Gas wird vor Eintritt in das Verteilungsnetz ein

¹⁾ Vgl. Bd. VI, 1. Teil, S. 34.

Naphthalinlösungsmittel dampfförmig zugegeben (entweder durch Verdampfung oder durch Vernebelung), das bei Abkühlung des Gases gleichzeitig mit dem Naphthalin das Lösungsmittel niedergeschlagen wird. Der Sättigungsdruck des letzteren soll so hoch sein, daß die ausgeschiedene Menge des Lösungsmittels ausreicht, das Naphthalin aufzulösen, ohne daß andererseits der Lösungsmittelverlust zu hohe Werte erreicht. Im übrigen soll das Mittel auch den im obigen angeführten Bedingungen weitgehend entsprechen.

Das bekannteste Lösungsmittel dieser Art ist Tetrahydronaphthalin (Tetralin)¹⁾. Seine Eignung als Naphthalinlösungsmittel wurde von G. Weißenberger²⁾ dadurch erkannt, daß es auf einem kleinen Gaswerk als Benzolwaschöl Verwendung finden sollte. Die Verdampfungsverluste waren jedoch so groß, daß hiervon wieder Abstand genommen werden mußte. Dagegen zeigte sich die Nebenerscheinung, daß die Leistung des Rohrnetzes sich wesentlich verbesserte und daß die Naphthalinabscheidungen, die das Rohrnetz an zahlreichen Stellen verengt hatten, ebenso wie sonstige Teerausscheidungen sich in den Wassertöpfen sammelten. Ferner wurde das Rohrinne von einer hauchdünnen als Rostschutz dienenden Tetralinschicht überzogen. Die Nachprüfung dieser Beobachtungen ergab, daß man auf diese Weise ungewollt zu einem Verfahren zur Freihaltung des Rohrnetzes von Naphthalin- und Teerausscheidungen gelangt war.

Zur technischen Durchführung dieses »Tetralinverfahrens«³⁾ wird Tetralin entweder durch Verdampfung oder durch Zerstäubung unter einem Druck bis zu 50 at dem Gas hinter dem Gasbehälter kurz vor Eintritt in die Hauptleitung zugegeben. In anderen Fällen ist es erforderlich, die Tetralinvernebelung oder -verdampfung mittels beweglichen Anlagen an verschiedenen Stellen des Rohrnetzes in gewissen Zeitabständen vorzunehmen. Während der nachfolgenden Abkühlung des Gases wirken die ausgeschiedenen Tetralintröpfchen als Kondensationskerne für das Naphthalin, das sofort in diesen in Lösung geht. Der Naphthalingehalt des Gases kann dabei auf weniger als 2 g/100 m³ erniedrigt werden. Im wesentlichen werden die Tröpfchen sofort niedergeschlagen und das Kondensat sammelt sich in den ersten Wassertöpfen. Nach der Abtrennung der Lösung vom gleichzeitig ausgeschiedenen Wasser wird diese verbrauchte Lösung, die mit Naphthalin gesättigt sein soll und nicht weiterhin verwendet wird, dem Rohteer

¹⁾ Das Wort Tetralin ist der Fa. Deutsche Hydrierwerke, A.-G., Dessau, als Warenzeichen geschützt.

²⁾ Gas- und Wasserfach 73 (1930), S. 819; vgl. ferner F. Schuster, Gas- und Wasserfach 72 (1929), S. 650; 73 (1930), S. 1009, 1056; Glückauf 66 (1930), S. 1334.

³⁾ Das Verfahren ist der Maschinen- und Apparatebau-Ges. Martini und Hüneke m. b. H., Berlin, geschützt; vgl. Dän. Pat. 45618, Schweiz. Pat. 152240.

zugegeben. im Winter, oder bei Anwendung von künstlicher Kälte, ist es jedoch möglich, nach sorgfältiger Abtrennung des Wassers das Naphthalin zum größten Teil auszufrieren, da der Schmelzpunkt des Tetralins tiefer als -40°C liegt.

Ein geringer Teil der Tetralintröpfchen wird vom Gas fortgetragen und erst bei Verringerung der Gasströmungsgeschwindigkeit oder durch Stoßkondensation abgeschieden. Ferner wird bei einer weiteren Kühlung des Gases zusätzliches Tetralin ausgeschieden, das ebenfalls lösend auf Naphthalinschuppen einwirkt. Dies erklärt die günstigen Ergebnisse, die nach Einführung des Tetralinverfahrens erhalten wurden. Auf größeren Werken hat sich andererseits gezeigt, daß der Wirkungsbereich des Tetralinverfahrens nur begrenzt ist und daß in weiterer Entfernung Naphthalinstörungen noch nach jahrelanger Anwendung des Verfahrens weiterhin auftreten können, zumal wenn ein älteres Rohrnetz stark mit Naphthalin zugesetzt ist. In diesen Fällen muß man sich daher zusätzlich fahrbarer Vernebelungsanlagen bedienen.

Ferner ist folgendes zu berücksichtigen. Wenn die Speisung eines Verteilungsnetzes aus einer Mitteldruck- oder Hochdruckleitung erfolgt, in der das Gas bereits auf Erdbodentemperatur abgekühlt worden ist, ist nach der Entspannung des Gases infolge der Verminderung des Teildruckes des Tetralins keine weitere Ausscheidung mehr möglich. Eine Selbstreinigung des Rohrnetzes durch Speisung mit einem naphthalinarmen Gas erfordert andererseits je nach der durchgehenden Gasmenge einen Zeitraum von einigen Jahren.

Im Gegensatz zu dem Niederschmelzen von Naphthalinkristallen durch Benzolkohlenwasserstoffe wirkt Tetralindampf, wenn keine gleichzeitige Kondensation eintritt, auf die Kristallschuppen nicht ein. Die Wirksamkeit des Tetralins ist daher von der Ausscheidung von flüssigen Anteilen abhängig.

Die erforderliche Tetralinmenge wird nach folgender Gleichung errechnet:

$$x = \frac{5 \cdot V \cdot (a + 8)}{100\,000}$$

Darin bedeuten

x die erforderliche Tetralinmenge (kg/24 h)

V die täglich abgegebene Gasmenge ($\text{m}^3/24\text{ h}$)

a den Naphthalingehalt des Gases ($\text{g}/100\text{ m}^3$).

Bei der Festlegung der Menge an Tetralin hat Zumbusch¹⁾ darauf hingewiesen, daß zur Entfernung von Naphthalinablagerungen im Sommer erheblich größere Mengen verwendet werden müssen als im Winter. Dies kann an folgendem Beispiel näher erläutert werden. (vgl. Abb. 17).

¹⁾ Gas- und Wasserfach 73 (1930), S. 977.

Ein vom Gaswerk wegführendes Hauptrohr soll bis zum Punkt x bereits von Naphthalin befreit sein, der weitere Teil ist dagegen noch durch Ablagerungen verengt. Das Bild zeigt zunächst als logarithmische Kurven den anzunehmenden Temperaturverlauf des Gases im Sommer und Winter, der von 20° auf 13 bzw. 7° abfällt und sich weiterhin asymptotisch den Temperaturen des umgebenden Erdreichs nähert. Diese sollen im Sommer zu $+10^{\circ}$ und im Winter zu $+1^{\circ}$ angenommen werden. Wenn das Gas sich im ersteren Fall an der kältesten Stelle auf 11° ab-

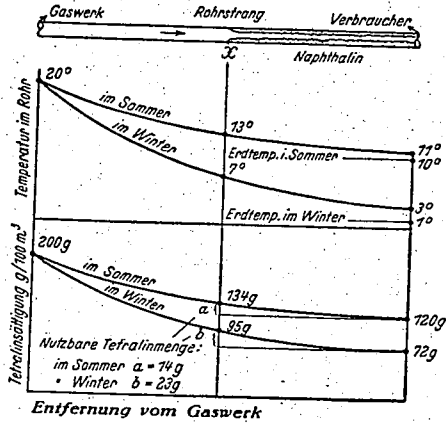


Abb. 17. Temperaturverlauf und Tetralinsättigung im Rohrnetz.

kühlt, so ergibt sich die Temperatur in der Mitte des Rohrstranges zu $+13^{\circ}$, bei der gleichen Wärmedurchgangszahl im Winter am Ende des Rohrstranges zu 3° und in der Mitte zu 7° .

Um die Naphthalinablagerungen in dem entfernteren Teil des Rohrstranges in Lösung überzuführen, muß eine Kondensation von flüssigem Tetralin stattfinden, d. h. die Tetralinzugabe muß im Sommer 134 g und im Winter $95\text{ g}/100\text{ m}^3$ überschreiten.

Für eine rasche Beseitigung von älteren Naphthalinabscheidungen ist damit der Winter am besten geeignet. Im Sommer verbleiben an der kältesten Stelle des Rohrnetzes noch 120 g , im Winter noch 72 g dampfförmig, für die Auswaschung des Naphthalins sind daher im Sommer a) $= 134 - 120\text{ g} = 14\text{ g}$, im Winter b) $= 95 - 72 + 23\text{ g}$ wirksam. Bei 11° löst das Tetralin $16,8\%$ Naphthalin, d. h. die wirksamen 14 g lösen $2,35\text{ g}$ Naphthalin auf. Bei 3° werden bei einer Löslichkeit von $12,9\%$ von den 23 g wirksames Tetralin dagegen $2,97\text{ g}$ Naphthalin aufgenommen. Daraus ergibt sich, daß in dem obigen Beispiel im Sommer von 134 g Tetralin nur $2,35\text{ g}$ ($= 1,75\%$), im Winter dagegen von 95 g Tetralin $2,95$ ($= 3,1\%$) gelöst werden.

Wenn daher nicht in besonderen Fällen Wert darauf gelegt wird, ein Rohrnetz so rasch als möglich zu reinigen, genügt es daher, diese Reinigung auf die Wintermonate zu beschränken und die Tetralinanlage kann im Sommer stillgelegt werden (unter der Voraussetzung einer vollständigen Sauberkeit des Rohrnetzes und eines nur mäßig hohen Naphthalingehaltes des Gases).

Zu beachten ist schließlich das Verhalten von Tetralindampf gegenüber Gummi und Leder. Untersuchungen in Holland¹⁾ sowie von E. Röhrauer²⁾ haben ergeben, daß Gummi in Tetralindampf quillt und seine mechanischen Eigenschaften sich bei einzelnen Sorten erheblich verschlechtern. Gefährlich wird ein Tetralinzusatz zum Gas für Gummidichtungen vor allem dann, wenn Tetralin sich im Rohrnetz niederschlägt und das Kondensat mit den Dichtungen direkt in Berührung kommt. Bei der Einwirkung von Benzolkohlenwasserstoffen auf Gummi ist im Gegensatz dazu zu berücksichtigen, daß deren Teildruck bei weitem den Sättigungsdruck nicht erreicht. So entspricht ein Benzolgehalt des Gases von 30 g/m³ einer relativen Sättigung bei 10° von nur 15%, während die Aufsättigung des Gases mit Tetralin vielfach zu 100% erfolgt. Mit auf Grund dieser Erkenntnis ist die Gummidichtung der Gelsenkirchener Schraubmuffen³⁾ mit einem Bleimantelschutz versehen. Die Ledermembranen der Gasmesser kommen dagegen nur mit Dampf in Berührung, so daß Schädigungen nicht zu erwarten und bisher auch nicht aufgetreten sind.

Der Handelspreis für Tetralin beträgt etwa RM. 40,— je 100 kg. Die Kosten für die Tetralinbehandlung des Leitungsnetzes sind von G. Weißenberger (s. o.) zu Beginn der Anwendung des Verfahrens mit 6—6,5 Pf. für 100 m³ Gas angegeben worden, sie gehen jedoch nach einiger Zeit, wenn die Ablagerungen (Naphthalin, Teer usw.) zum größten Teil zu den Wassertöpfen abgeführt worden sind, auf 2—3 Pf. je 100 m³ Gas zurück. Sie entsprechen damit ungefähr denen der Naphthalin-auswaschung mit Anthrazenöl.

Bei der Tetralinverdampfung zu Stadtgas, dem sein Benzolgehalt nicht entzogen worden ist, ermäßigen sich die Kosten noch erheblich. In diesem Fall wirkt das Tetralin gleichzeitig lösend auf Benzolkohlenwasserstoffe und dieses Benzol-Tetralin-Gemisch vermag wesentlich mehr Naphthalin aufzunehmen, als der oben angegebenen Formel entspricht. So wurde im Gaswerk Den Haag festgestellt⁴⁾, daß gegenüber einer rechnerisch bestimmten zu verdampfenden Menge von 150 g nur 67 g erforderlich waren.

¹⁾ Het Gas 51 (1931), S. 246.

²⁾ Gas- und Wasserfach 75 (1932), S. 169.

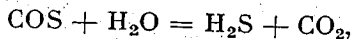
³⁾ Gas- und Wasserfach 75 (1932), S. 89.

⁴⁾ Het Gas 51 (1931), S. 246.

Von W. v. Pietrowski und J. Winkler¹⁾ ist die Verwendung von »Denoxol-Solve« und von »Denoxol« zur Verhinderung der Naphthalin-ausscheidungen in Gasrohrleitungen vorgeschlagen worden. Dieses löst bei 20° 30—34% Naphthalin auf und steht darin dem Tetralin nicht nach. Ferner soll es ebenfalls den Vorteil aufweisen, die Membranen der Gasmesser nicht anzugreifen. »Denoxol« besteht aus dehydrierten und oxydierten Kohlenwasserstoffen, wie höheren Alkoholen, Aldehyden und Ketonen, z. T. auch ungesättigter Natur. Weitere Einzelheiten über die Bewährung dieses Verfahrens sind jedoch nicht bekannt geworden.

E. Entfernung der organischen Schwefelverbindungen.

Die praktisch quantitative Reinigung der Gase von Schwefelwasserstoff durch das Trockenreinigungsverfahren oder auch durch Naßverfahren mit dahinter geschalteter Trockenreinigung zwecks Entfernung der letzten Spuren Schwefelwasserstoff bedeutet bei einer ausreichenden Größenbemessung der Reinigeranlagen keine Schwierigkeiten. Der Restgehalt des Stadtgases an Schwefelwasserstoff konnte daher in den Krummhübler Richtlinien (vgl. Band VI, Teil 1, S. 94) auf $< 2 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ begrenzt werden. Zudem steht im Bleiazetatpapier ein sehr empfindliches Reagens zur Verfügung, das es selbst dem Nichtfachmann auf einfache Weise ermöglicht, die Vollständigkeit der Schwefelwasserstoffreinigung laufend zu prüfen. Im praktischen Betrieb der Trockenreinigung ist es sogar möglich, den Schwefelwasserstoff bis auf $0,2 \text{ g}/100 \text{ m}^3$, der Empfindlichkeitsgrenze des Bleiazetatpapiers, zu ermäßigen. Die Zulassung eines geringen Restgehaltes bis zu $2 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ ist erforderlich, da nach Untersuchungen des Verfassers²⁾ gemäß der Reaktion



die durch Eisensulfid und Ammoniak beschleunigt wird, in längeren Rohrleitungen allmählich etwas Schwefelwasserstoff zurückgebildet werden kann.

Daneben können Schädigungen durch die organischen Schwefelverbindungen bei der Verbrennung des Gases eintreten. Die Schwefelverbindungen verbrennen zu Schwefeldioxyd, das zum Teil durch überschüssigen Luftsauerstoff und gleichzeitig gebildete Stickoxyde zu Schwefeltrioxyd weiteroxydiert wird. Solange der Taupunkt der Abgase nicht unterschritten wird, wie beispielsweise bei der offenen Kochflamme, wirken diese Verbrennungsprodukte nicht störend. Wenn dagegen die Abgase bei gleichzeitig nur mäßiger Verdünnung durch

¹⁾ Brennstoffchem. 14 (1933), S. 208; vgl. ferner O. Schenck, Brennstoffchem. 14 (1933), S. 399 und Erwiderung hierzu.

²⁾ Nauß, Gas- und Wasserfach 75 (1932), S. 985.

Überschußluft in zwangsweise geleiteten Abgasführungen unter die Taupunkttemperatur abgekühlt werden, können sich wäßrige Kondensate bilden, die infolge ihres Gehaltes an freier Salpeter-, schwefeliger und Schwefelsäure eine sehr starke Korrosionswirkung auf Metalle und sonstige Werkstoffe aufweisen. Bei der industriellen Gasverwendung vermögen Schwefelverbindungen ebenfalls zu Störungen Anlaß zu geben. In der keramischen Industrie führen die Schwefelverbindungen bei direkter Einwirkung der Flamme während des Brennens von glasierten Werkstücken zu Blau- und Braunfärbungen der Glasur. In der Glasindustrie genügen Gehalte von mehr als 10—20 g Schwefel/100 m³ Gas — dies sind als Schwefelwasserstoff 0,015 Vol.-% oder als Schwefelkohlenstoffdampf rd. 0,01 Vol.-% — daß sich beim Abschmelzen von Gläsern mit der Flamme weiße, schwach mattierte Beschläge bilden. Dies gilt vor allem bei der Verarbeitung von kalkreichen Gläsern. In diesem Fall wird das in der Flamme gebildete Schwefeldioxyd von der heißen Glasoberfläche unter Bildung des Kalziumsulfates absorbiert und dieses zu Kalziumsulfat oxydiert.

Bei Blankglühverfahren von Metallen oder Legierungen genügen bereits Spuren von Schwefelverbindungen, um auf der Oberfläche Anlauffarben zu bilden. Kupfer, Chrom- und Nickellegierungen werden zudem spröde und verlieren daraufhin ihre hohe Temperaturbeständigkeit.

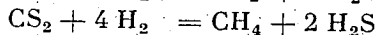
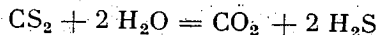
Sofern eine merkliche Verminderung der organischen Schwefelverbindungen erstrebt wird, müssen besondere Verfahren angewendet werden. Bei Stadt- und Kokereigas wird ihr Gehalt, der bei Steinkohlengas zu 50—70% als Schwefelkohlenstoff, zu 10—20% als Kohlenoxysulfid, zu 10—20% als Thiophene und zu 5—10% als Merkaptane enthalten ist, bereits bei der Auswaschung des Benzols auf dem Erzeugungswerk etwas herabgesetzt. Diese Verminderung beträgt für das Waschölverfahren bei normaler Betriebsweise etwa 20—40%, da neben den Thiophenen nur ein Teil des Schwefelkohlenstoffs mit ausgewaschen wird.

Erst bei einer Erhöhung der Waschömlaufgeschwindigkeit auf etwa das Drei- bis Vierfache¹⁾ kann der organisch gebundene Schwefel zu etwa 75—90% ausgewaschen werden. Bei dem normalen Waschölverfahren werden nur die Thiophene zu dem gleichen Anteil wie die Benzolkohlenwasserstoffe aus dem Gas mitentfernt. Für die Auswaschung des Schwefelkohlenstoffs ist es erforderlich, je 1000 m³ Gas mindestens 4000 l Waschöl anzuwenden. Unter diesen veränderten Bedingungen werden dann auch die Merkaptane zum Teil mit ausgewaschen und nur das Kohlenoxysulfid verbleibt weiterhin nahezu restlos im Gas.

¹⁾ W. K. Hutchison und R. H. Griffith, Gas World 107 (1937), Nr. 2778, S. 379, E. P. 452167.

Die nachfolgende Entfernung der im angereicherten Waschöl gelösten Schwefelverbindungen wird dadurch gefördert, daß das Abtreiben unter einem absoluten Druck von nur 0,33 at erfolgt. Gleichzeitig kann die Erhitzungstemperatur des angereicherten Öls auf 80° erniedrigt werden, so daß dieses geschont wird und länger verwendungsfähig bleibt. Unter diesen Arbeitsbedingungen ist von C. Cooper¹⁾ der gesamte Dampfverbrauch (zur Verfügung steht Dampf von 5,5—7 at) zu 33 kg/1000 l angereichertes Waschöl bzw. zu 3 t/1000 l Benzol ermittelt worden. Bei dem auf den Gaswerken sich immer mehr einführenden Aktivkohleverfahren zur Benzolgewinnung werden bereits bei normaler Betriebsführung 40—60% des organisch gebundenen Schwefels entfernt. Bei Verkürzung der Adsorptionszeiten vor dem Benzoldurchbruch, und zwar durch Umschaltung jeweils beim Durchbruch des Kohlenoxysulfids, läßt sich dagegen gleichzeitig eine Entschwefelung bis zu 95 und mehr % erreichen, wobei die Betriebskosten nur mäßig ansteigen.

Für die Entfernung der organischen Schwefelverbindungen sind zahlreiche besondere Verfahren entwickelt worden. Zumeist ist man bestrebt, diese Verbindungen, insbesondere deren Hauptanteil, den Schwefelkohlenstoff, gemäß den Gleichungen



katalytisch in Schwefelwasserstoff umzuwandeln. Andere Verfahren, wie ein Auswaschen des Gases mit Kalziumsulfhydratlösung zwecks Bildung von Thiokarbonaten haben sich nicht bewährt, da das in technischen Gasen enthaltene Kohlendioxyd störend wirkt und das gebildete Thiokarbonat, das sich an Luft unter Schwefelwasserstoffabspaltung zersetzt, nur durch Vergraben beseitigt werden könnte.

Thermische Zersetzung allein, in Gegenwart von Wasserdampf oder von Bimsstein, zeigte keine befriedigenden Ergebnisse²⁾, dagegen gelang es, den Schwefelkohlenstoff in Gasen bei 350—450° durch Metalle quantitativ zu zersetzen. Die ersten wesentlichen Erfolge erzielte E. V. Evans³⁾, der nach Vorversuchen mit Magnesium, Aluminium, Edelmetallen, Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel feinverteilter Eisen und Nickel bei 400—440° in technischem Maßstab zur Schwefelreinigung benutzte. Der Gehalt an organischen Schwefelverbindungen im Leuchtgas sank hierbei von 80—140 g auf 18—40 g in 100 m³ Stadtgas. Schwierigkeiten bereitete jedoch die nur kurze Lebensdauer des Kontaktes von etwa nur einem Monat, die Regenerierung mittels Luftdurchblasens benötigte darauf ungefähr sieben Tage.

¹⁾ Chemistry & Industry 58 (1939), S. 155.

²⁾ G. Witzack, Gas- und Wasserfach 46 (1903), S. 21, 41, 67, 84, 144, 164.

³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 34 (1915), S. 9, E. P. 29673 (1910), 218053 (1923).

Grundlegende Versuche verdanken wir F. Fischer und seinen Mitarbeitern¹⁾, die systematisch die verschiedensten Metalle fein verteilt auf Asbest, Bimsstein oder keramischen Massen niedergeschlagen untersuchten. Bei folgenden Metallen konnte der Schwefelgehalt des Gases auf weniger als 1 g in 100 m³ herabgesetzt werden: Cu 400°, Pb 400°, Bi 450°, CuPbCr₂O₃ 350°, Ag 250° Au 300°. Zinn und Antimon waren dagegen fast unwirksam.

Neben der Fähigkeit der katalytischen Umwandlung von organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff ist jedoch streng darauf zu achten, daß keinerlei andere katalytischen Umwandlungen vor sich gehen, etwa Methanbildung aus Wassergas über Nickel, und daß die Wirkungsdauer des Kontaktes auch genügend lange anhält. Nach F. Fischer und seinen Mitarbeitern haben sich hierbei als besonders gut versilberter Asbest und Mischkatalysatoren, wie CuPbCr₂O₃, erwiesen, die während monatelanger Versuche in einer halbtechnischen Anlage einwandfrei gearbeitet haben. Die Wirksamkeit dieser Kontakte verringerte sich nicht, ebenso konnten keine Störungen durch etwaige Kohlenstoffabscheidungen festgestellt werden. Die Reaktion verläuft intermediär über die entsprechenden Metallsulfide, die darauf in der reduzierenden Wasserstoffatmosphäre wieder zu Metall und Schwefelwasserstoff reduziert werden.

Neben diesen Metallen hat sich auch Eisen als brauchbarer Schwefelkontakt gezeigt. Hierbei ist nur darauf zu achten, daß das Eisen in Form von Drehspänen, von Stahlwolle usw. auch nicht Spuren von Alkali oberflächlich enthalten darf, da anderenfalls bei Anwendung kohlenoxydhaltiger Gase Kohlenstoffabscheidung auftritt, die binnen kurzer Zeit den gesamten Reaktionsraum verstopfen kann.

In anderen Fällen, in denen z. B. Wasserstoff oder andere Gase von organischen Schwefelverbindungen zu reinigen sind, hat sich das Carpenter-Evans-Verfahren als sehr geeignet erwiesen, bei dem die Entschwefelung bei 420° durch Nickel allein oder besser durch mit 1% Thoriumoxyd aktiviertem Nickel erfolgt.

Für die technische Durchführung der Entschwefelung von Kokereigas hat H. Trutnowski²⁾ mit gutem Erfolg Nickeldrehspäne herangezogen. Das schwefelfreie Gas wurde zum direkten Glühen von Nickel und von Nickellegierungen ohne Anwendung einer Muffel benötigt. Unter Verwendung von Drehspänen mit einem Schüttgewicht von 1070 g/l wurde bei einer Reaktionstemperatur von 450° eine Höchstgeschwindigkeit des Gases von 2200 l/h je kg Kontakt für eine 90 proz. Entschwefelung ermittelt. Je kg Kontakt konnten über 200 m³ Gas gereinigt werden.

¹⁾ Zusammenfassung des Schrifttums bei O. Roelen, Brennstoffchem. **12** (1931), S. 305.

²⁾ Gas- und Wasserfach **78** (1935), S. 462.

Die Regenerierung des Kontaktes erfolgt unter Belastung desselben im Entschwefler durch Durchleiten von Luft, um den an der Oberfläche abgelagerten Kohlenstoff und das gebildete Nickelsulfid zu verbrennen. Nachfolgend wird das gebildete Nickelsulfid bei erneutem Durchleiten des Gases sehr rasch reduziert. Nach längerem Gebrauch werden die Drehspäne spröde und neigen zum Zerfallen, so daß sie durch frisches Material ersetzt werden müssen.

Für die Schwefelreinigung von Steinkohlengas wurde unter Mitarbeit des Verfassers im Gasinstitut¹⁾ ein Verfahren entwickelt, das auf einer Zersetzung der organischen Schwefelverbindungen mit Wasserstoff und Wasserdampf über schwach alkalisiertem Uransulfid beruht. Durch Überleiten eines Gases mit einem Schwefelgehalt von rd. 30 g/100 m³ wird dieser bei 350—400° zu etwa 90—95% in Schwefelwasserstoff umgewandelt.

Die Kontaktmenge ist zu etwa 100 g auf Raschigringe aufgetragenes Uranoxyd je m³ stündlichen Gasdurchgang zu bemessen.

Eine erste Anlage dieser Art wurde im Sommer 1938 in einem Gaswerk für eine stündliche Gasreinigung von 4 m³ in Betrieb genommen und hat sich in einjährigem Betrieb sehr gut bewährt. Zur Reinigung gelangt schwefelwasserstofffreies Kokereigas mit einem durchschnittlichen Gehalt an organischen Schwefelverbindungen von 17 bis 19 g/100 m³. Bei einer Kontakttemperatur von 400—420° wurde der Schwefelgehalt des Gases bis auf 1,7—2,6 g/100 m³, d. s. 86—91% Wirkungsgrad, vermindert.

Auf der gleichen Grundlage beruht ein Verfahren²⁾, das später in den Vereinigten Staaten entwickelt worden ist, bei dem Gemische von 80% Uranoxyd + 20% Ceroxyd oder von 50% Unranoxyd + 50% Kupferoxyd als Katalysator verwendet werden. Die erforderliche Reaktionstemperatur beträgt ebenfalls 350—400°. Eine weitere Möglichkeit, den organisch gebundenen Schwefelgehalt des Gases stark herabzusetzen, beruht darauf³⁾, Steinkohlengas bei 160—180° über einen Nickelkontakt überzuleiten. Die Restmenge an organisch gebundenem Schwefel bleibt hierbei jedoch noch zu etwa 5—8 g/100 m³ erhalten.

Bei diesen Verfahren der katalytischen Umwandlung organischer Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff ist für die volle Wirksamkeit des Kontaktes eine vorhergehende Entfernung von Teernebeln, Staub und Schwefelwasserstoff aus dem Gas erforderlich. Da diese Kontakte sehr schnell mit Schwefel abgesättigt sind und während ihres weiteren Gebrauchs Schwefelwasserstoff abspalten, ist hinter der Kon-

¹⁾ Dissertation F. Lorenz, Karlsruhe 1932.

²⁾ W. J. Huff und L. Logan, Amer. Gas Assoc. Proceed. 18 (1936), S. 724.

³⁾ H. Hollings, W. K. Hutchison und R. H. Griffith, Gas World 107 (1937), S. 379.

taktreinigung die Einschaltung eines kleinen Nachreinigers erforderlich. In diesem Zusammenhang ist noch darauf hinzuweisen, daß nach Untersuchungen von O. Roelen, A. Hintermaier und dem Verfasser¹⁾ die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Hydrierung der Schwefelverbindungen sehr groß ist und der Verlauf der Reaktionen fast augenblicklich den Änderungen von Temperatur und Konzentration folgt. Die Folge davon ist, daß die Umsetzungen nicht nur in der Richtung der Zersetzung, sondern unter geeigneten Bedingungen auch umgekehrt unter Neubildung von organischen Schwefelverbindungen verlaufen können. Es zeigte sich, daß in Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart von katalytisch wirksamem Eisen sich flüchtige Metall-Schwefelverbindungen zu bilden vermögen. Als Kontakt hierfür können bereits die Eisenwandungen der Reaktionsgefäße dienen. Diese nehmen ständig an den Umsetzungen teil, werden dabei verändert und aufgelockert. Ferner ergab es sich, daß auch die Gaszu- und Gasableitungen nach einiger Betriebsdauer einen Belag aufweisen, der von schwarzer, pulveriger Beschaffenheit ist, aus Eisen, Kohlenstoff und Schwefel besteht und aus dem Gas abgelagert wird. Die günstigste Reaktionstemperatur für die Neubildung organischer Schwefelverbindungen beträgt etwa 100°, das Reaktionsgas muß daher schroff abgekühlt werden. Schließlich nimmt auch in der Trockenreinigung in Abhängigkeit vom Schwefelwasserstoffgehalt des Gases der Gehalt an organischem Schwefel wieder in geringem Maße zu. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß in Raseneisenerz, aber auch in Luxmasse, ein Wachstum von Bakterien stattfindet, unter deren Stoffwechselprodukten sich organische Schwefelverbindungen vorfinden können. Wenn daher diese Rückbildung von Schwefelverbindungen vollkommen ausgeschaltet werden soll, dies dürfte jedoch nur für Ausnahmefälle zutreffen, muß der Schwefelwasserstoff, der bei der Feinreinigung gebildet worden ist, mit alkalischer Ferrizyankaliumlösung absorbiert werden²⁾.

Für eine gemeinsame Absorption von organisch gebundenem Schwefel und geringen Mengen Schwefelwasserstoff³⁾ in Destillations- und Vergasungsgasen haben sich Gemische, bestehend aus 80% Kupferoxyd, 10% Uranoxyd und 10% Chromoxyd als geeignet erwiesen. Dieses Gemisch wird nach Zugabe von Ton (30% Oxydgemisch + 70% Ton) zu Formkörpern gebrannt und absorbiert bei 450—500° sämtlichen Schwefel aus dem Gas bis auf einen Restgehalt von 0,3 g/100 m³. Nach Aufsättigung der Masse mit Schwefel wird sie durch Ausbrennen mit Luft regeneriert und ist wieder voll gebrauchsfähig.

¹⁾ O. Roelen, Brennstoffchem. 12 (1931), S. 308.

²⁾ F. Fischer und P. Diltthey, Brennstoffchem. 9, 122 (1928), DRP. 454 772. R. Brandt, DRP. 503 118, 511 898.

³⁾ W. J. Huff und L. Logan, Amer. Gas Assoc. Proceed. 18 (1936), S. 724.

Wassergas und Synthesegas können nach einem Verfahren von O. Roelen und W. Feißt¹⁾ nach Herausnahme des Schwefelwasserstoffs vollkommen entschwefelt werden durch Überleiten des Gases über ein gekörntes Natriumkarbonat-Luxmassegemisch (im Verhältnis 1:2) bei 250—300°, wobei eine Geschwindigkeit von 500 Raumteilen Gas in der Stunde je 1 Raumteil Reaktionsraum gewählt werden kann. Mit 1 kg einer derartigen Masse lassen sich bis zu 350 m³ Wassergas bis auf 0,1 g/100 m³ entschwefeln. Dieses Verfahren, das in ausgedehntem Maße zur Feinreinigung von Synthesegas für die Bezinsynthese nach Fischer-Tropsch angewendet wird, läßt sich jedoch nicht auf Steinkohlengas übertragen.

F. Vermeidung der Bildung von Eisenkarbonyl.

Stadtgas enthält zuweilen geringe Mengen Eisenpentakarbonyl (Fe(CO)₅), die im allgemeinen unbemerkt bleiben, da sie nur in Ausnahmefällen zu Störungen Anlaß geben. Das Auftreten von Eisenkarbonyl war schon lange Zeit bekannt, es machte sich erstmalig störend bemerkbar, als während des Weltkrieges infolge des Mangels an Gasöl die Beleuchtung der Eisenbahnwagen von Ölgas auf verdichtetes Steinkohlengas umgestellt wurde. Es zeigte sich, daß infolge der Abscheidung eines feinverteilten Eisenoxydbeschlages auf dem Gewebe der Glühkörper eine rasche Abnahme der Leuchtkraft derselben einsetzte. Auf Veranlassung der Reichsbahn im Gasinstitut von H. Bunte und E. Terres²⁾ durchgeführte Untersuchungen ergaben hierzu folgendes. In unverdichtetem Steinkohlengas tritt eine störend wirkende Bildung von Eisenkarbonyl nicht ein. Mit ansteigendem Druck wächst die Bildungsgeschwindigkeit jedoch rasch an, sie wird ferner begünstigt durch einen ansteigenden Kohlenoxydgehalt im Gas und durch Erhöhung der Temperatur auf etwa 50°. Bei normaler Temperatur bleibt die Bildung gering, oberhalb 80° beginnt bereits eine merkliche Zersetzung des Karbonyls. Die Bildungsgeschwindigkeit wird ferner von der Beschaffenheit der Eisenoberfläche beeinflusst, da z. B. Eisenhammerschlag mit Kohlenoxyd wesentlich stärker reagiert als blankes Eisen. Ebenso wirkt ein hoher Wasserstoffgehalt fördernd³⁾. Die Eisenoberfläche wird mit der Zeit jedoch passiv. Dies hat seine Ursache vor allem in der Abscheidung eines dünnen Ölfilmes auf der Oberfläche, der als Schutzüberzug wirkt und die Diffusion des Kohlenoxyds erschwert.

¹⁾ Studien- und Verwertungs-G. m. b. H., DRP. 651462.

²⁾ Journ. f. Gasbel. 65 (1922), S. 145.

³⁾ Vgl. ferner King und Sutcliffe, Journ. Soc. chem. Ind. 47 (1928), Trans., S. 356.

Die zunehmende Steigerung der Benzol- auswaschung aus dem Gas, bei der gleichzeitig auch die im Gas enthaltenen restlichen Mengen höhersiedender Kohlenwasserstoffe mitentfernt werden, verschließt die Möglichkeit dieses wenn auch unvollkommenen Selbstschutzes. Stahlflaschen, in denen verdichtetes Stadtgas gespeichert wird, werden daher zweckmäßig mit einem indifferenten Innenschutz überzogen. An einen solchen ist ferner die Anforderung zu stellen, daß er gegenüber Benzol- kohlenwasserstoffen vollkommen beständig ist.

Die weitgehende Entfernung der Benzolkohlenwasserstoffe aus dem Stadtgas während der Gasaufbereitung hat daher die Bildung von Eisenpentakarbonyl aus den obengenannten Gründen in neuerer Zeit wesentlich begünstigt.

Im Gaswerk Leipzig wurde von L. Kaatz und H. E. Richter¹⁾ festgestellt, daß bei normaler Betriebsweise der Eisenkarbonylgehalt des Steinkohlengases sehr niedrig ist und der des Wassergases im Durchschnitt nur 8—16 mg/m³ beträgt. Unmittelbar hinter den Generatoren können jedoch beträchtliche Schwankungen auftreten. Besonders kurz vor dem Schlacken steigt der Karbonylgehalt bis auf 60 mg/m³ und mehr an, um nach dem Schlacken wieder stark abzusinken. Eine merkliche Anreicherung des Eisenkarbonylgehaltes im Stadtgas kann daraufhin bei der Speicherung der Gase im Behälter eintreten. Hierfür wurden beispielsweise bei der Speicherung eines Stadtgases mit 19% Kohlenoxyd- gehalt folgende Werte erhalten:

Zeit in Tagen	mg Fe(CO) ₅ /m ³
0	6,2
28	15,4
60	20,2
85	36,6

Bei Wassergas waren die entsprechenden Werte folgende:

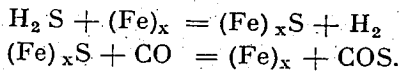
Zeit in Tagen	mg Fe(CO) ₅ /m ³
0	6,9
7	8,8
15	19,3
29	31,7
37	52,0
40	55,0

Daraus ergibt sich, daß vor allem eine längere Gasspeicherung die Eisenpentakarbonylbildung stark begünstigt. Erhöhter Druck vermehrt ebenfalls den Karbonylgehalt, dieser wurde von den obengenannten Verfassern in einem Ferngas zu 11,5—17,5 mg/m³ Gas bestimmt. Eine

¹⁾ Gas- und Wasserfach 76 (1935), S. 361.

Braunfärbung der Glühkörper von Hängeglühlicht wurde jedoch erst bei Karbonylgehalten von mehr als 35 mg/m³ Gas beobachtet. Wichtig ist ferner eine sorgfältige Gasreinigung, denn Verunreinigungen, wie Ammoniak oder Schwefelwasserstoff, erhöhen die Bildungsgeschwindigkeit des Karbonyls.

Bei einer längere Zeit andauernden Speicherung von Stadtgas im Gasbehälter wurde nicht nur eine Erhöhung des Karbonylgehaltes, sondern auch eine solche des Gehaltes an organisch gebundenen Schwefelverbindungen, und zwar bis auf 90 g/100 m³, beobachtet. Diese Erscheinung steht im Einklang mit früheren Beobachtungen im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr¹⁾, und wird von L. Kaatz und H. E. Richter (s. o.) durch den Ablauf folgender Reaktionen erklärt:



G. Zusammenfassung.

Die Feinreinigung des Stadtgases im Gang der Gasaufbereitung erfordert eine zunehmende Beachtung. Zum Teil wird sie bereits in den vorhandenen Betriebseinrichtungen erzielt, wobei jedoch eine laufende sorgfältige chemische Betriebsüberwachung der Anlagen ein unbedingtes Erfordernis ist.

Für eine vollständige Gasaufbereitung²⁾ einschließlich einer Feinreinigung ergibt sich folgendes Bild:

Gaskühlung: Die Gaskühlung ist möglichst langsam vorzunehmen, wobei eine Nacheinanderschaltung ausreichend bemessener Luftkühler, Raumkühler und Reutterkühler zweckmäßig ist.

Gasförderung: Gegenüber den langsamlaufenden Gassaugern haben die schnelllaufenden Turbogebläse infolge ihrer Zentrifugalwirkung den Vorteil, einen wesentlichen Teil der Teernebel bereits aus dem Gas auszuschcheiden.

Entteerung: Eine praktisch vollkommene Teerabscheidung wird vor allem durch eine elektrostatische Entteerung erzielt, die zudem den Vorteil hat, als Nebenwirkung die Stickoxyde weitgehend zu entfernen.

Ammoniakauswaschung: Bei der Auswaschung des Ammoniaks ist die Nachschaltung eines mit Frischwasser beschickten Schluß-

¹⁾ O. Roelen und Mitarbeiter, Brennstoffchem. 12 (1931), S. 305; 15 (1934), S. 187.

²⁾ Die Entgiftung des Stadtgases ist gesondert in diesem Band als Teil 4 behandelt.

wäschers vorteilhaft, dessen Abwasser unbedenklich der Kanalisation zugeführt werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, den restlichen Ammoniakgehalt von etwa 0,5 bis auf weniger als 0,1 g/100 m³ zu verringern.

Schwefelwasserstoffreinigung: Die Trockenreinigung des Gases bietet gegenüber den Naßverfahren die Gewähr, daß bei einer ausreichenden Größenbemessung der Anlage die Entschwefelung praktisch vollständig gelingt. Gleichzeitig wirkt die Masse als Gasfilter und vermag noch sonstige Verunreinigungen des Gases, zumindestens teilweise, zu entfernen. Durch Einschaltung eines Vorreinigers oder Zugabe der Regenerationsluft erst zum zweiten Kasten ist es möglich, den Stickoxydgehalt des Gases auf eine in jedem Fall unbedenkliche Restmenge und zudem den Cyanwasserstoffgehalt zu vermindern.

Entfernung der organischen Schwefelverbindungen: Wenn in Ausnahmefällen eine Verminderung der organischen Schwefelverbindungen mittels eines besonderen Entschwefelungsverfahrens erforderlich sein sollte, so wird dieses zweckmäßig vor der Benzol- auswaschung durchgeführt, da bei den hierfür im wesentlichen in Betracht kommenden thermischen Verfahren der Wasserstoffgehalt des Gases gleichzeitig hydrierend auf die Dämpfe der Diolenkohlwasserstoffe einwirkt. Damit vermindert sich entsprechend der Raffinationsverlust des Benzolvorproduktes. Der aus den organischen Schwefelverbindungen erneut gebildete Schwefelwasserstoff muß nochmals mittels einer kleinen Trockenreinigungsanlage entfernt werden.

Gastrocknung: Für die Gastrocknung kommen im allgemeinen Absorptions- oder Adsorptionsverfahren in Betracht. Das letztere unter Verwendung von Kieselsäuregel, hat den Vorteil, gleichzeitig in weitgehendem Maße feinreinigend zu wirken, indem der Ammoniak- und Naphthalinengehalt des Gases vollständig (bis auf analytisch nicht mehr nachweisbare Mengen) entfernt wird. Das gleiche gilt für die Hochdruckentnaphthalinung und Gastrocknung nach den Verfahren von Koppers und von A. Pott und H. Broche.

Benzol- auswaschung: Für die Auswaschung der Benzol- kohlenwasserstoffe sind das Absorptionsverfahren mit Benzolwaschöl und das Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle gleich gut geeignet. Beide haben eine teilweise feinreinigende Wirkung. Durch Vorwegnahme der Feinreinigung verringert sich entsprechend der Verbrauch der Absorptions- bzw. Adsorptionsmittel bei der Benzol- auswaschung. Wenn das Gas als Ferngas verdichtet wird, ist es zweckmäßig, die Benzolabsorption erst nach der Kompression vorzunehmen, da auf

diese Weise sich die Anreicherungsfähigkeit des Waschöls wesentlich erhöht und infolge der Teildruckerhöhung sich gleichzeitig die Löslichkeit organischer Schwefelverbindungen, vor allem des Schwefelkohlenstoffs, steigert.

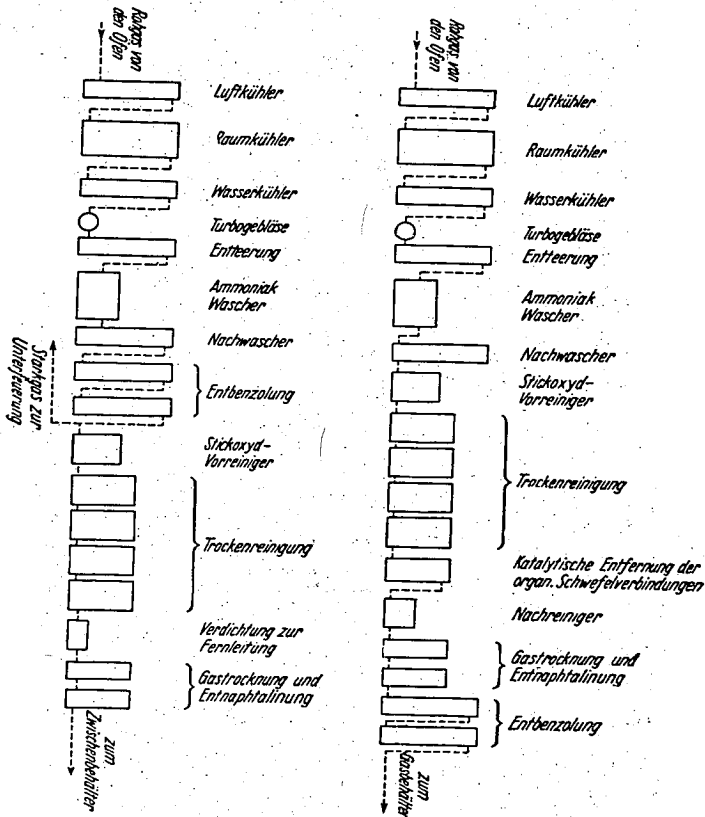


Abb. 18. Beispiel einer Gesamtanordnung der Gasaufbereitung einschließlich Feinreinigung.

Durch entsprechende Betriebsführung ist es möglich, bei der Benzolauswaschung den Naphthalin Gehalt weitgehend, d. h. bis auf etwa $5 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ aus dem Gas zu entfernen. Bei einer teilweisen Verwendung des Gases zur Unterfeuerung muß die Benzolauswaschung mittels Waschöl jedoch vor der Schwefelreinigung durchgeführt werden.

Naphthalinauswaschung: Wenn in besonderen Fällen (Fehlen einer Benzolanlage oder Verdichtung des Gases als Ferngas) eine

besondere Naphthalinauswaschung aus dem Gas erforderlich ist, wird diese zum Schluß der Gasaufbereitung vorgenommen.

Die grundsätzliche Anordnung der Gasaufbereitungs- und Feinreinigungsanlagen für Stadtgas zeigt die Abb. 18. Dabei ist angenommen, daß einmal nur Schwachgas zur Unterfeuerung dient und das Gas ausschließlich in Niederdruckversorgungsnetzen verteilt wird, während im anderen Falle ein Teil des Rohgases zur Unterfeuerung benötigt und das Gas verdichtet als Ferngas abgegeben wird.