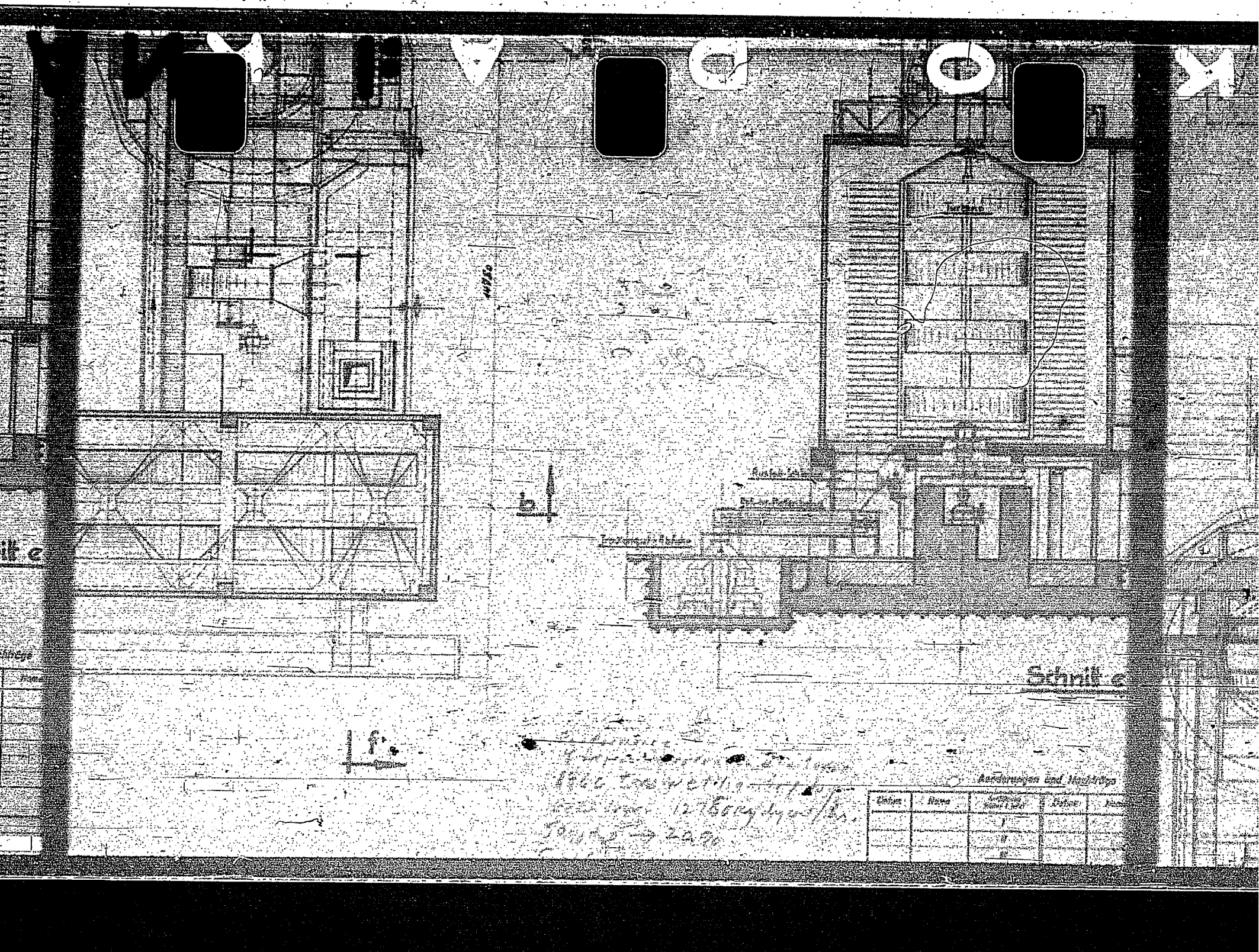
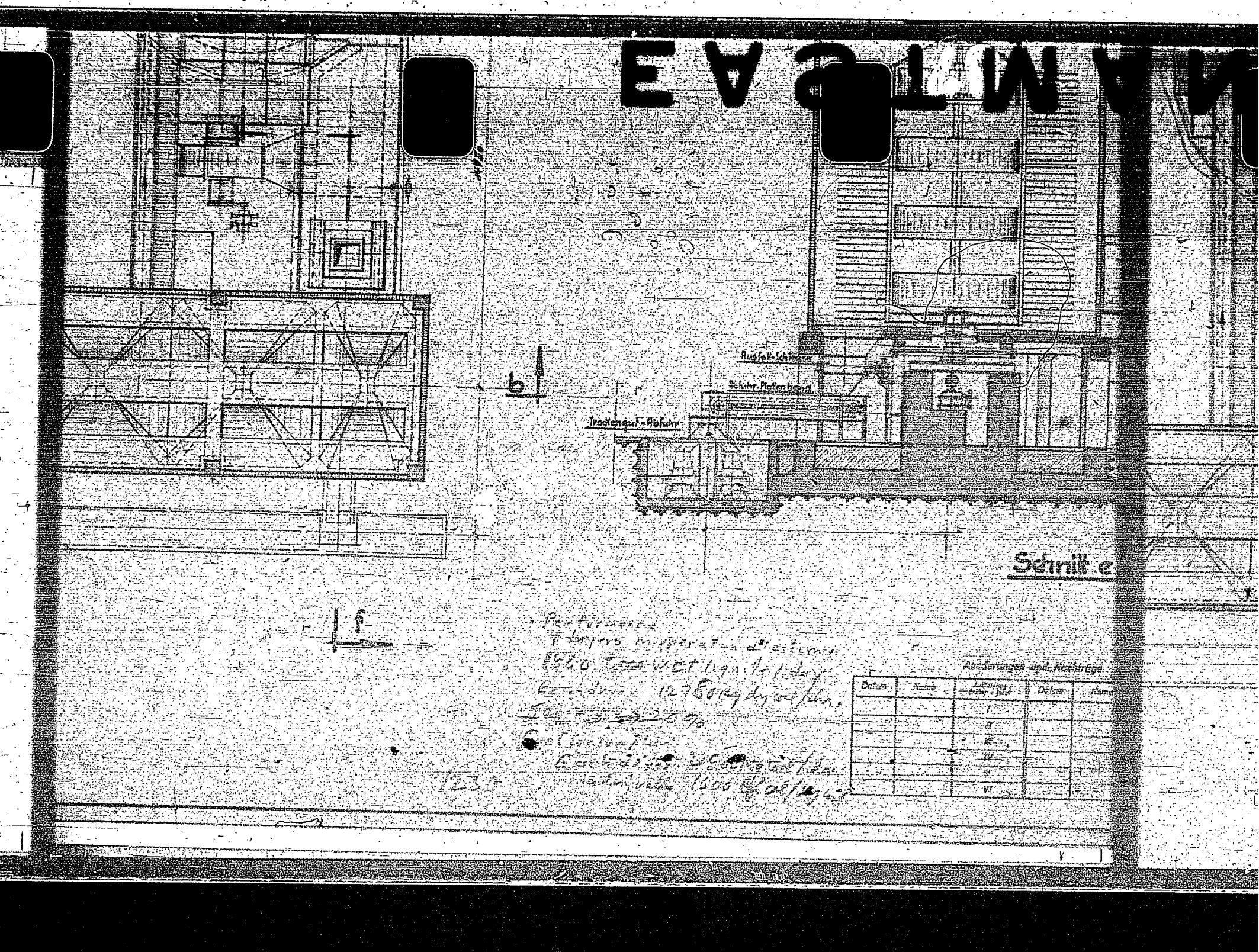

Schnitt e
Schnitt f
Anderungen und Nachtrage
Datum
Name


Ausfall-Schnecke
Rohstoff-Mischbehälter
Trockengut-Abfuhr
b1
f
Schnitt e
Änderungen und Nachträge
Datum
Name
Datum
Name

[redacted]

[redacted]

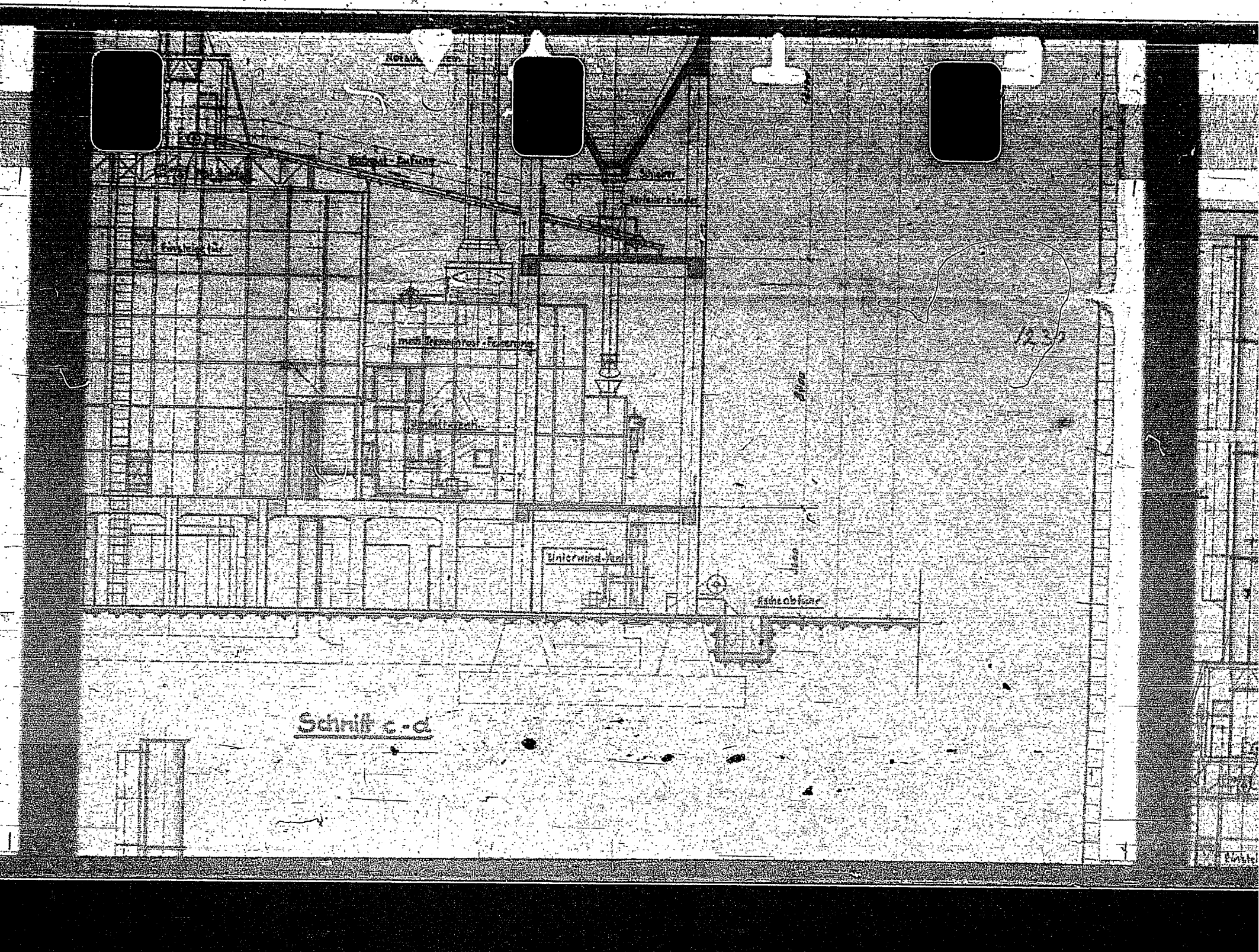
[redacted]

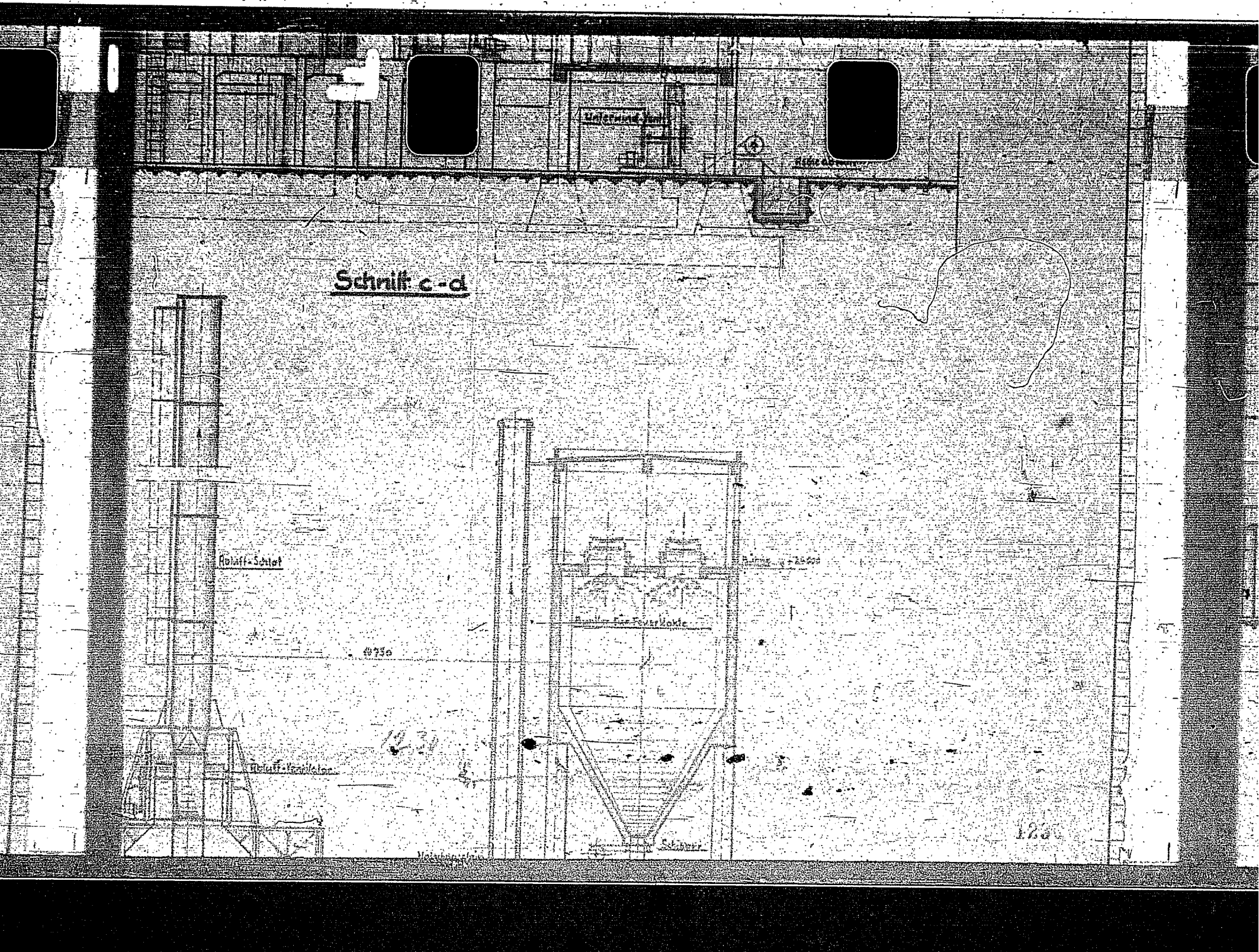
Schranke Bahnhof

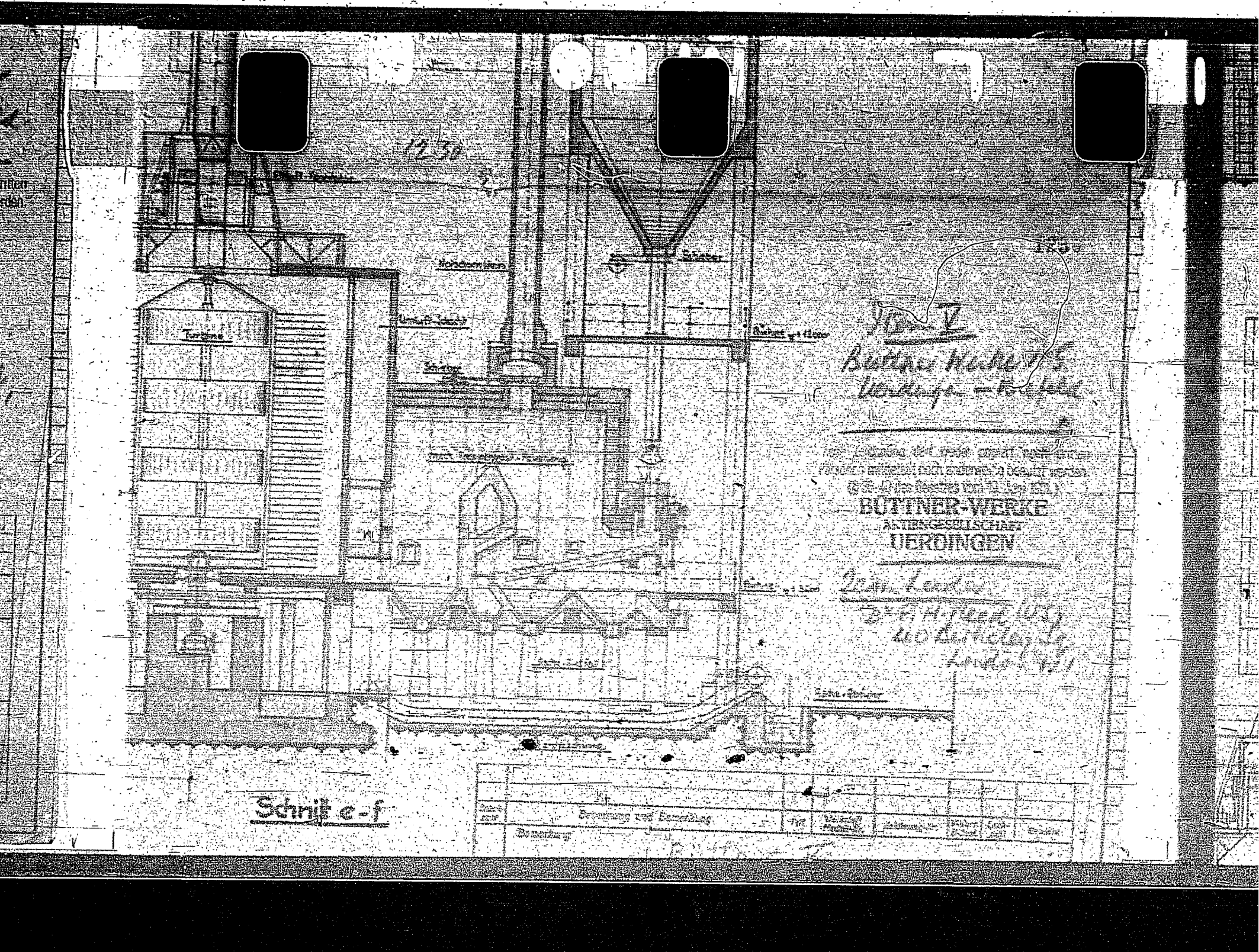
Notsignalsäule

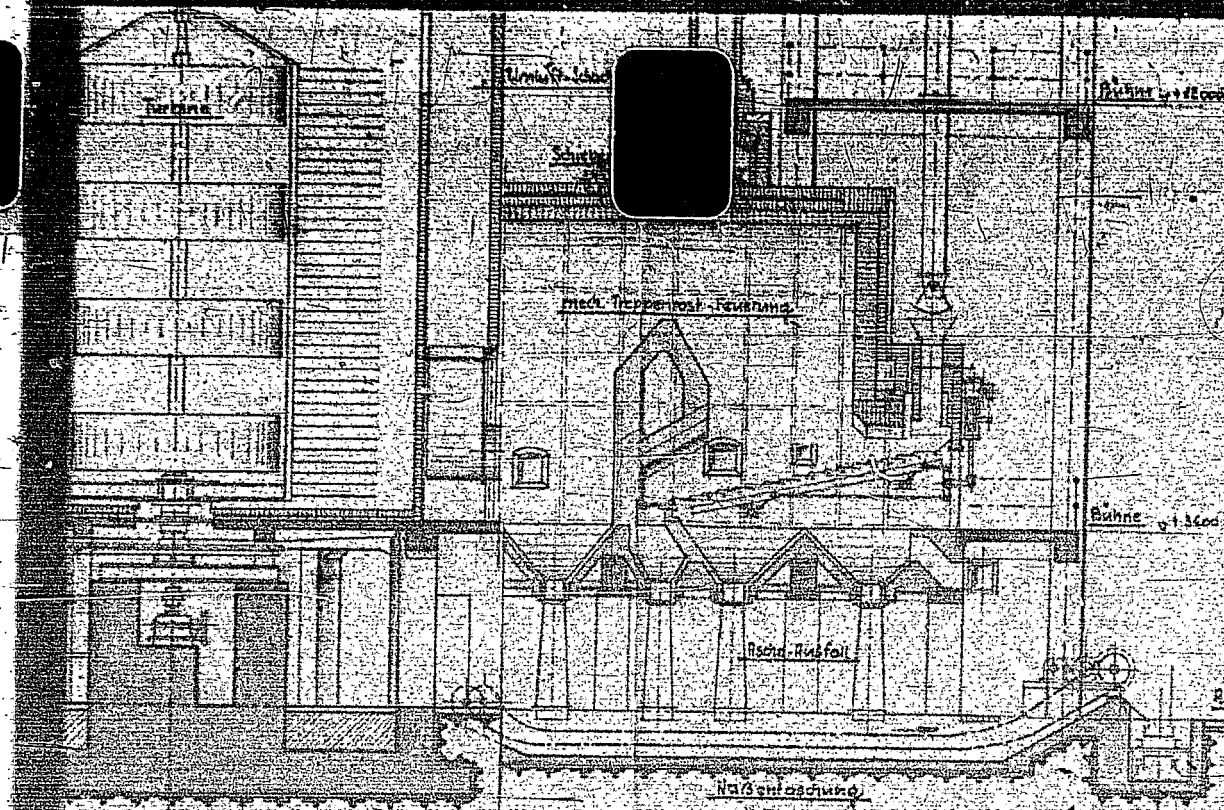
Kontakt-Auffahrt

Blockstelle


Schnitt c-d


Schnitt c-d
Rohluft-Schlot
Rohluft-Kanälchen
Schlacke


BÜTTNER-WERKE
AKTIENGESELLSCHAFT
UERDINGEN
Schnitt e-f



Schnitt e-f

Diese Zeichnung darf weder copiert noch dritten Personen mitgeteilt noch anderweitig benutzt werden. (§§ 38-40 des Gesetzes vom 19. Juni 1901.)

BÜTTNER-WERKE
AKTIENGESELLSCHAFT
UERDINGEN

Änderungen und Nachträge

Name	Aufstellung früher / jetzt	Datum	Name	Ausführung früher / jetzt
	I			VII
	II			VIII
	III			IX
	IV			X
	V			XI
	VI			XII

Stück-zahl	Benennung und Gemerkung	Teil	Werkstoff Modell-Nr.	Zeichnung-Nr.	Gewicht Einzel kg	Gewicht kg
	Bemerkung					

	Datum	Name	
Gezeichnet	29. 4. 43		Techn. Büro Tutro
Geprüft			
Normgeprüft			

BÜTTNER-WERKE AKTIENGESELLSCHAFT KREFELD-UERDINGEN

Maßstab 1:25 | Bezeichnung: Aufstellungsplan einer Ligni-Trockenanlage mit Büttner-Vertikal-Turbinentrocknern | Zeichn.-Nr. U Tu 88860

Auftrag- u. Gruppen-Nr. | Gesehen | Ersatz für | Ersetzt durch | Blatt-Nr. 0

TITLE PAGE

PART D

I. Documents from Messrs. Julius Pintsch-Berlin, concerning: a. The "Pintsch-Hillebrand Process" and b. Synthetic gas from peat.

a. 1. Letter to FIAT, Berlin, November 14, 1945.

2. Die kontinuierliche Wassergaserzeugung nach dem Umwälzverfahren mit besonderer Berücksichtigung des Pintsch-Hillebrand-Generators von Friedrich Domann, Berlin.
The continuous water gas production according to the re-cycling process with special consideration to the Pintsch-Hillebrand generators by Friedrich Domann, Berlin.

Frame Nos. 1233 - 1278

JULIUS PINTSCH
KOMMANDITGESELLSCHAFT

BERLIN O 17, den 14.Nov.1945
ANDREASSTR.70-73
Fernsprecher: 55 36 52
Dr.Do/Ri

U.S. Military Government
Fiat-Bldg.
(1) Berlin - Dahlem
Corrensplatz

Betr: Pintsch-Hillebrand-Verfahren

Wir nehmen Bezug auf die mündliche Verhandlung, die unser Herr Dr.Domann am 13.11.1945 mit Ihrem sehr geehrten Herrn Leutnant Olsen hatte und erlauben uns den Inhalt wie folgt kurz zu wiederholen.

Das obiges Verfahren betreffende Material haben wir gesichtet. Es befinden sich nur noch Filme in unserem Besitz, die leider zu einem nicht geringen Teile infolge der Kriegsauswirkungen unbrauchbar für die Herstellung neuer Originale geworden sind. Aus ihnen lassen sich auch nur bestimmte Formate (maximal DIN A 2) herstellen, welche in den Randgegenden das Gezeichnete meist sehr ungenau wiedergeben. Wenn Sie einen vollständigen Satz Zeichnungen von der Pintsch-Hillebrand-Anlage Wesseling wünschen, sehen wir nur den einen Weg, uns zu beauftragen, dass wir diesen neu anfertigen. Es würde sich dabei um etwa 500 Originale handeln, deren Herstellung da 6 Monate dauern dürfte.

Die Dissertation unseres Dr.Domann wurde Ihnen unvollständig —es fehlt der IV.Teil—, zusammengestellt aus noch vorhandenen Entwurfsblättern, überreicht. Ferner wurde Ihnen eine Abhandlung von Professor Dr.G.Keppeler zugestellt, welche die Torfvergasung nach dem Pintsch-Hillebrand-Verfahren behandelt. Die vollständige Dissertation besitzen wir nur noch in Form von Rotaprint-Platten. Sollten Sie also ein vollständiges Exemplar wünschen, müssten wir dies von einer Druckerei herstellen lassen.

Die Kostenfrage berührend, führte unser Herr Dr.Domann aus, daß es bisher üblich war, bei Verkauf der Zeichnungen und rechnerischen Unterlagen für die einmalige Ausführung einen Betrag von

25 % -2-

25 % des Anlage-Wertes zu erzielen. Das wären im vorliegenden Falle etwa RM 300 000.-- (in Worten: Reichsmark Dreihundert-tausend).

Sie wollten über das Vorstehende mit Herrn Dr.Rhodes sprechen und dann Stellung zu unseren Vorschlägen nehmen.

Nachtragen möchten wir noch, dass wir hier in Berlin der Haupt-sache Prinzip- und Zusammenstellungs-Zeichnungen besitzen, von denen wir Ihnen heute eine Auswahl überreichen. Die Unterlagen für die Werkstatt-Zeichnungen finden wir bestimmt noch bei unse-ren Unterlieferanten wieder, welche wir beim Bau der Anlage Wesseling in Anspruch genommen haben. Es sind dies meist westli-che Firmen der amerikanischen und englischen Besatzungszone, die wir gern mit Ihrer Hilfe aufsuchen würden.

In Erwartung Ihrer gefälligen Stellungnahme zeichnen wir

hochachtungsvoll

J u l i u s P i n t s c h K.G.

Die kontinuierliche Wassergaserzeugung nach dem Umwälzverfahren mit besonderer Berücksichtigung des Pintsch-Hillebrand-Generators

von

Friedrich Domann, Berlin.

Inhaltsverzeichnis

I.	Überblick	S.	1 – 12
II.	Über einige Anwendungen des Pintsch-Hillebrand-Verfahrens	"	13 – 15
III.	Leistungsversuche	"	16 – 23
IV.	Rechnerische Erfassung des Pintsch-Hillebrand-Verfahrens	"	24 – 38
V.	Wirtschaftlichkeit des Pintsch-Hillebrand-Verfahrens	"	38 – 40
VI.	Zusammenfassung	"	40
	Schrifttum		

I. Überblick

Die besondere Bedeutung, welche im Laufe der Zeit das Wassergas erlangt hatte, gab Veranlassung, die Herstellungsverfahren immer weiter zu entwickeln, insbesondere sie für möglichst alle verfügbaren Brennstoffe geeignet zu machen. Zunächst kannte die Praxis nur die Herstellung des Wassergases aus Koks im diskontinuierlich betriebenen Generator mit wechselndem Heißblasen und Gasen. Verwendung fand dieses Gas seiner guten Brenneigenschaften wegen zu Heiz- und Wärmezwecken, als mit Öl karburiertes Wassergas neben dem Kohlengas zur Straßen- und Raumbeleuchtung. In England und Amerika war die letztere Art der Gasversorgung wesentlich gebräuchlicher als in Deutschland. Bei uns erkannte man vor allem den hohen pyrometrischen Effekt und verschaffte ihm mit dem Wassergasschweißverfahren Eingang in die eisenverarbeitende Industrie. Größere Bedeutung bei der Stadtgasversorgung gewann es erst durch die Krummhübeler Bestimmungen im Jahre 1921, welche zur Erreichung des Normheizwertes (H_o = 4000-4300 kcal/Nm^3) seine Beimischung zum Kohlengas empfahlen. Seit diesem Zeitpunkt sind fast in allen Gaswerken Wassergasanlagen errichtet worden. Die bisher üblichen Streckungsmittel durch Einstellen der Öfen auf geringen Unterdruck und damit Einsaugung von Rauchgasen durch die Kammerwände oder das Zumischen von Generatorgas wurden zugunsten der besseren Brenneigenschaften der Kohlengas-Wassergas-Mischung aufgegeben.

Mit der Entwicklung der chemischen Industrie gewann das Wassergas weitere Bedeutung als eines der Ausgangsprodukte für die Ammoniaksynthese, welche ihren Aufschwung während des Weltkrieges nahm. Sie verlangt Wasserstoff, also muß der Kohlenoxydanteil des Wassergases entfernt werden. Man bedient sich hierfür zumeist der Wasserdampfkatalyse, wobei in Gegenwart eines Katalysators bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen durch den Wasserdampf eine Umsetzung des Kohlenoxydes in Kohlensäure unter Wasserstoffbildung erfolgt. Die neugebildete

Kohlensäure wird mit der ursprünglich im Gase vorhandenen durch bekannte Waschverfahren entfernt. Als Rest verbleibt ein nur mit geringen Prozenten von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff versehenes Wasserstoffgas.

In neuester Zeit sind es die Bestrebungen, eine eigene Versorgung mit Treibstoffen, Ölen und Fetten auf unserer reichen Kohlenbasis ins Leben zu rufen, welche der Wassergasherstellung neuen Auftrieb gaben. Die entwickelten Verfahren wählen zwei Wege: Die Hydrierung nach Bergius-I.G. und die Synthese nach Fischer-Tropsch-Ruhrchemie. Während bei ersterem die Wasserstoffherstellung aus dem Wassergase bezweckt ist, also die gleiche Methode einzuschlagen ist wie bei der Ammoniaksynthese, verlangt das Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Verfahren ein Wassergas mit einem bestimmten Verhältnis seiner Bestandteile Kohlenoxyd und Wasserstoff. Das Kokswassergas liefert diese Komponenten etwa im Verhältnis 1 : 1,25 und ist erst nach vorgenommener Teilkonvertierung verwendbar, z.B. wenn ein Verarbeiten für die Benzinsynthese beabsichtigt ist, wobei der Wasserstoff den doppelten Raumanteil des Kohlenoxydes im Gase einnehmen muß. Wesentlich geeigneter für ein solches Synthesegas erscheinen die Kohlen und auch schon die Halbkokse als Ausgangsbrennstoffe, weil ihr Gehalt an wasserstoffreichen, flüchtigen Bestandteilen das erzeugte Gas in der gewünschten Richtung verbessert.

Das Bestreben, neben Koks noch andere Brennstoffe für die Wassergasherstellung heranzuziehen, führte die I.-G. zur Durchbildung des Winklergenerators, bei welchem der diskontinuierliche Prozeß dadurch in einen kontinuierlichen verwandelt wird, daß das Einführen des Wasserdampfes mit Sauerstoff zusammen ins Brennstoffbett geschieht. Durch diese Innenbeheizung ergibt sich trotz Anwendung von Braunkohle und Schwelkoks ein höherer Anteil an Kohlenoxyd als im Kokswassergase, im Mittel etwa $CO:H_2 = 1:0,9$. Sowohl für die Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese als auch für die Ammoniaksynthese ist die Konvertierung als zusätzliche Anlage damit Bedingung. Durch Einblasen eines Sauerstoff-

Dampf-Luftgemisches kann, was übrigens auch beim Kokswassergasgenerator möglich ist, ein Gas mit dem Verhältnis $(CO+H_2) : N_2 = 3:1$ erzeugt werden, welches bei Herstellung von Ammoniak gleich die erforderliche Stickstoffmenge mitbringt.

Mit Sauerstoff arbeitet auch das Lurgi-Hochdruckverfahren. Die ursprüngliche Absicht ging dahin, ein dem Stadtgas ähnliches Gas herzustellen, unter Nutzung des Umstandes, daß die Anwendung von Druck die Methanbildung begünstigt. Neuerdings wird der Prozeß auch für die Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese in Vorschlag gebracht, vornehmlich für ein CO-reiches Gas. Dies entsteht, wenn teilweise statt Wasserdampf Kohlensäure eingeführt wird. Zugleich dämmt die Kohlensäure die Methanbildung zurück. Bekanntlich ist ja Methan ein unerwünschter Bestandteil im Synthesegas und zählt neben Kohlensäure und Stickstoff zu den Inerten, welche den Kontaktofen unnötig belasten.

Verfolgt man die Idee des klassischen Wassergases weiter, welches auf Grund der Reaktion von Wasserdampf mit Kohlenstoff oder Kohlenwasserstoffen unter Bildung der drei Komponenten CO_2, CO und H_2 entsteht, so stößt man auf die kontinuierlichen Verfahren, die darauf beruhen, die für die Bildung des Wassergases erforderliche Wärme einem Wälzgasstrom aufzuladen, der aus den Bestandteilen des Wassergases besteht und den Reaktionsdampf mit sich führt. Da man aus Materialgründen hierbei an begrenzte Temperaturen des Wälzgasstromes gebunden ist, werden zugleich bestimmte Bedingungen an den zu verarbeitenden Brennstoff gestellt. Es können nur Brennstoffe von hoher Reaktionsfähigkeit Verwendung finden. Somit schließt sich im allgemeinen der Koks aus Steinkohle aus. Es kommen nur die jüngeren Brennstoffe in Betracht, wie Braunkohle, Torf, Holz.

Das älteste Verfahren der kontinuierlichen Wassergaserzeugung nach dem Wälzgasverfahren wird von Mannesmann im DRP 66 326

Abb. 1.

vorgeschlagen, allerdings fußt es noch auf Koke und Steinkohle, wahrscheinlich, weil zur damaligen Zeit die jüngeren Brennstoffe weniger geläufig waren und schließlich Mannesmann dem Zentrum des Steinkohlenbergbaues und der sich daran knüpfenden Industrie entstammte. Anhand der Patentzeichnung (Abb.1) sei eine kurze Erläuterung des Mannesmann-Verfahrens gegeben:

Es besitzt einen schachtförmigen Generator, dem der Brennstoff durch die Füllvorrichtung F aufgegeben wird. Der Brennstoff wandert durch den Schacht bis zum Rost R abwärts. Aus dem Ascheraum S strömt durch die Rostspalten ein Gemisch von hoch erhitztem Wassergas und Wasserdampf, um durch das in dem Schacht A enthaltene glühende Brennmaterial zu streichen. Das hocherhitzte Gemisch kann abwechselnd durch Verstellen der Klappen D und E mit dem Gaserzeuger A verbunden werden. Den Wärmespeichern W_1 und W_2 wird durch die Rohrleitung L, Gas aus dem Gaserzeuger zugeleitet. Dieses Umwälzgas wird durch eine Vorrichtung J, die als Strahlpumpe ausgebildet ist, mit dem für die Vergasung erforderlichen Dampf in Bewegung gesetzt. Wälzgas und Nutzgas sammeln sich im freien Raum oberhalb der Brennstoffüllung, das Nutzgas wird am Stutzen G abgezogen. Je nachdem man reines Wassergas oder ein Gemisch von Wassergas und Leuchtgas erzielen will, ist der Schacht A mit Koks oder Steinkohle zu beschicken. Will man heißes Gas ableiten, so ist das Rohr G am unteren Teil des Gaserzeugers anzuordnen.

In den folgenden Worten: „Benutzt man, wie beschrieben, einen Teil dieses Gases (Nutzgas) zur Erhitzung der Wärmespeicher, so kann man schließlich dahin kommen, die Einführung von Sauerstoff ganz zu entbehren, derart, daß das Brennmaterial ausschließlich durch Wasserdampf in Wassergas umgewandelt wird" liegt das Prinzip der kontinuierlichen Wassergaserzeugung mittels eines Wälzgasstromes verankert.

Offenbar wollte Mannesmann ein für Heizzwecke hochwertiges Gas herstellen. Anwendung für andere Zwecke lehrt die Patentschrift

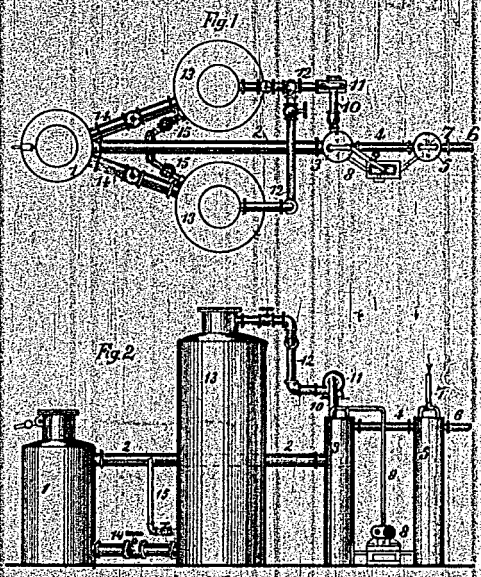
Abb. 2. 1240

nicht. Daß es nun nicht nur Verwirklichung der recht beachtenswerten Erfindung gekommen ist, lag gewiß daran, daß der Bau einer solchen Anlage für die gewollten Zwecke im Vergleich zu dem Stande der damaligen Gaserzeugung sich recht kostspielig gestaltete. Weiterhin besaß man nicht die Baumaterialien, einmal für den Wärmespeicher, dessen Gitterwerk Temperaturen von etwa 1500°C standzuhalten haben würden, das andere Mal für die Gasfördereinrichtung, die 700°C-heißes Gas zu bewegen hätte. Vielleicht hat man auch Versuche durchgeführt und ist an der geringen Reaktionsfähigkeit des Kokses bzw. der Steinkohle gescheitert.

Das Mannesmann-Patent stammt aus dem Jahre 1891. Mit einigen Varianten enthalten die britischen Naaf-Patente aus dem Jahre 1899 Nr.20 659, 20 660 und 23 415 fast den gleichen Erfindungsgedanken. Gegenstand der Patentschrift 20 660 z.B. ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Wassergaserzeugung, die Mehrgewinnung an Gas je Tonne Brennstoff gegenüber den bisher üblichen Verfahren, die Verwendung bituminösen Brennstoffs für die Herstellung solchen Gases, der Erhalt eines großen Teiles von Brennstoffstickstoff in Form von Ammoniak, die Herstellung eines Wassergases mit leuchtenden Kohlenwasserstoffen aus den flüchtigen Bestandteilen des Brennstoffes stammend und die Anwendung eines verbesserten Systems zur Aufheizung des Brennstoffes, bevor er für die Wassergaserzeugung behandelt wird und endlich die Einführung von Wärme während des Prozesses.

Die Vorschläge der kontinuierlichen Wassergaserzeugung, wie Naef sie sich denkt, zeigt Fig.1 des Patentes 20 660 (Abb.2). Es sind hier 3 Gaserzeuger übereinander angeordnet. In diesen soll absatzweise von Stufe zu Stufe eine steigende Wassergaserzeugung vorgenommen werden. Das aus dem jeweiligen Einzelgaserzeuger entnommene Gas wird in einem Erhitzer aufgeheizt, um von hier aus in den darüber liegenden Einzelgaserzeuger geleitet zu werden. In dem obersten Gaserzeuger wird der Brennstoff außerdem entgast. Das abziehende Gas, ein Gemisch aus Wassergas und

Abb. 3.



Kohlenwasserstoffen und anderen Destillationsprodukten ist das Nutzgas und wird weiter verarbeitet.

Da die Patentschriften 20 659 und 23 415 die gleichen Gedanken mit nur unwesentlichen Änderungen behandeln, wird von einer näheren Erwähnung derselben Abstand genommen.

Diese Neaf-Patente sind, soweit bekannt ist, auch nie in die Wirklichkeit umgesetzt worden. Wahrscheinlich standen hier die gleichen hindernden Dinge entgegen wie beim Mannesmann-Patent.

In Amerika wird der Gedanke der kontinuierlichen Wassergaserzeugung durch die im Jahre 1900 erschienenen Knox-Patente 680 782, 680 787 und 680 788 aufgegriffen. Der gleiche Erfinder hat seine Gedanken auch in der britischen Patentschrift 16 699 vom Jahre 1901 niedergelegt.

Als Ziel bezeichnet Knox einen wirtschaftlichen Prozeß der Umwandlung des Brennstoffes in Gas von hohem Heizwert bei kleinstmöglichem Verlust der eigenen Heizenergie des Brennstoffes. Als Brennstoffe werden genannt: Kohle, Koks, Holz, Holzkohle, Klärschlamm, Müll oder irgend ein Material, welches reichlich Kohle oder kohlenstoffhaltige Bestandteile mit oder ohne Wasser enthält. Die Nachteile der bisher bekannten Gaserzeugungsprozesse der Kohlenentgasung, der Generatorgaserzeugung und der Wassergasherstellung im diskontinuierlichen Prozeß schildernd, kommt Knox kurz zum Wülzgasverfahren wie es Mannesmann aufzeigt, gibt dabei aber weitere Ausführungen bekannt, die die praktische Durchführbarkeit angehen. Ferner weist er auf die günstigen Bedingungen hin, die das Wülzgasprinzip schafft, nämlich die Konzentrationsverminderung des Wasserdampfes, wodurch die Umsetzungen begünstigt werden.

Nach der Patentzeichnung (Abb.3) strömt das in Generator 1 erzeugte Gas mit dem Wülzgas durch die Leitung 2 einem Dampferzeuger 3 zu, welcher mit dem im Skrubber 5 erwärmten durch Leitung 7 geführten Kühlwasser berieselt wird. Das dampfgesättigte Gas

Aug. Klönne, Dortmund

Datum 13.10.1943

Von Pintsch Bn

Abteilung: St.

Ausgestellt von: Jahn

An

Pintsch Fe

Abteilung: Versand

Seite 1244

Auftrag-Nr.: 222.105

Mitteilungen für den Versand

Besteller: Aug. Klönne
Dortmund

Empfänger: Versandinstruktionen erhalten Sie von unserer Abt. KB-Inland Klönne-A-Nr. 6183 Hg.

Versandweise:

Frachtfrei: einschließlich Zoll:

nicht frachtfrei: ausschließlich Zoll:

Frachtbrief enthält Vermerk: Auf Anordnung de
als

zieht einmal durch die Leitung 4 zum Skrubber 5 und durch die Leitung 6 als Nutzgas ab. Der andere Teil geht durch Leitung 10 über Gebläse 11 und Leitung 12 in den Erhitzer 13. Diesen verläßt das überhitzte Wassgas durch die Leitung 14, um dem Gaserzeuger 1 die endotherme Wärme und den Dampf zuzuführen. Während der eine Wärmespeicher das Wassgas erwärmt, wird der andere aufgeheizt, entweder mit eigen erzeugtem Gas durch die Leitung 15 oder mit Gas aus fremder Quelle.

Diese Anordnung bedingt, für eine entsprechende Gasart den dafür geeigneten Brennstoff zu benutzen, also für Wassergas Koks, für Leuchtgas Kohle oder sonstigen Brennstoff mit bituminösen Bestandteilen.

Während die angeführten Verfahren stets die Gaszusammensetzung an eine bestimmte Brennstoffart binden, also einen Weg nicht aufweisen, aus Kohle ein reines Wassergas herzustellen, gibt Hillebrand im DRP 422 999 erstmalig die Lösung dafür, indem er nach der Reaktion das Gas abzieht. Dieses Gas enthält nur Bestandteile wie sie von einem Wassergas verlangt werden, auch wenn Produkte der Hochtemperaturentgasung dabei sind. Die flüchtigen Bestandteile der Kohle werden vor dem Vergasungsprozeß besonders gewonnen. Nach Ausscheidung der kondensierbaren Produkte und Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in permanente Gase im Cowper, gelangen sie ins Nutzgas als Wassergas. Dieses Verfahren ist auch als erstes in die Wirklichkeit umgesetzt worden, jedoch nicht dem Wortlaut und der in der Patentbeschreibung gegebenen Abbildung entsprechend, sondern der Patentidee gemäß, ein reines Wassergas, wie es z.Zt. Bedürfnis war, herzustellen. Es gelang zunächst nicht, die chemische Industrie für den Bau einer Großanlage zu interessieren, vielmehr wurde der erste Generator für andere Zwecke errichtet, nämlich um für das Hamburger Gaswerk Tiefstack ein zur Leuchtgasbeimischung geeignetes Wassergas herzustellen. Diese Anlage ist verschiedentlich in der Literatur von Rosenthal [1], Stief [2], O.Gerdes [3] und H.Müller [4] eingehend behandelt worden, ob sind auch die Schwierigkeiten erwähnt die während der Entwicklung zur Betriebsreife in jahrelanger

[1] Schrifttum am Schluß der Abhandlung.

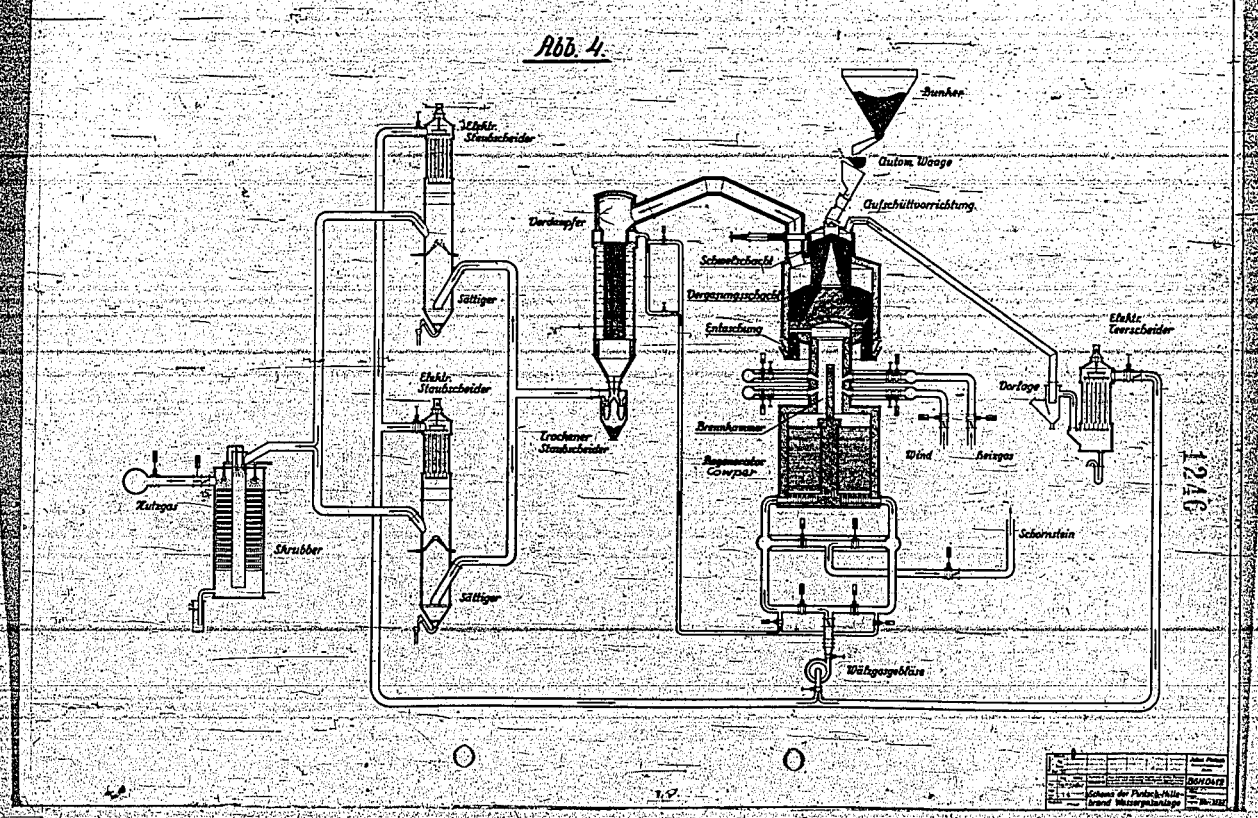


Abb. 4.
Bunker
Autom. Waage
Aufschüttvorrichtung
Verdampfer
Schwebebett
Vergasungsschacht
Entaschung
Elektr. Teerscheider
Elektr. Staubscheider
Sättiger
Elektr. Staubscheider
Trockener Staubscheider
Dortage
Brennkammer
Regenerativ Cowper
Wind
Reingas
Rohgas
Skrubber
Schornstein
Sättiger
Wärmegebläse
1246

Arbeit überwunden werden mußten. Es erübrigt sich daher, auf alles dies nochmals einzugehen. Hier soll die Bauweise näher betrachtet werden, wie sie sich auf Grund der Hamburger Betriebserfahrungen für die heutigen großen Werke zur Herstellung künstlicher Treibstoffe u.s.w. herausentwickelt hat.

Die Abb.4 stellt eine Anlage zur Vorarbeitung von Braunkohlenbriketts dar. Diese Briketts gelangen aus dem Bunker über eine selbstregistrierende Wange und eine automatische Aufschüttvorrichtung zunächst in den Schwelschacht, dann in den Vergasungsschacht. Die Rückstände werden mechanisch durch umlaufende Schaufeln aus einer Wanne mit Wasserfüllung ausgetragen. Die im Schwelschacht durch einen Spülgasstrom entbundenen Schwelprodukte passieren eine Vorlage und einen Teerscheider. Die gereinigten Gase vereinigen sich vor dem Wälzgasgebläse mit dem Klargase, das nach Verlassen des Vergasungsschachtes den Verdampfer, den mechanischen Trockenstaubscheider, die beiden Sättiger und die elektrischen Staubscheider durchströmt hat, zum Wälzgase. Das Wälzgasgebläse bringt es nach vorheriger Zumischung des im Verdampfer erzeugten Dampfes in den Cowper. Das erhitzte Wälzgas kommt dann in den Generator, wo die Reaktion abläuft. Der größere Teil des Gases tritt am Vergasungsschacht aus, der kleinere Teil dient als Spülgas, schwelt und trocknet den Brennstoff im Schwelschacht. Das Nutzgas ist hinter den beiden Sättigern vom Klargase abgezweigt. Im Skrubber wird es durch das eingespritzte Kühlwasser auf Verwendungstemperatur herabgekühlt. Das Heizgas zur Aufheizung des Cowpers kann aus einer beliebigen Quelle geliefert werden. Der aus dem Schwelgase ausgeschiedene Urteer fließt aus dem Teerscheider unten ab. In der Vorlage sammelt sich der Dicktеer. Der aus dem Klargasstrom ausgeschiedene Staub fällt z.T. trocken im mechanischen Staubscheider an, zum anderen Teil naß mit dem überflüssigen Einspritzwasser in den beiden Sättigern.

Das Wälzgasdampfgemisch verläßt den Cowper mit 1300°C. Bei der Reaktion im Vergasungsschacht sinkt die Temperatur auf 650-700°C.

Damit tritt das Klargas auch aus dem Vergasungsschacht aus und das Spülgas in den Schwelschacht ein. Die Schwelung erfolgt schonend, sodaß ein guter Urteer entbunden wird. Aus dem Schwelschacht treten die Schwelprodukte mit 100-120°C. Die Teerabscheidung im elektrischen Teerscheider geschieht bei etwa 80°C über dem Taupunkt des Dampfes. Im Verdampfer wird die Klargaswärme bis herunter auf 200° bis 250°C ausgenutzt. Die restliche Wärme dient zur Sättigung des Klargases in den Sättigern. Die elektrischen Staubscheider arbeiten bei 65°-70°C so, daß bei geringer Abkühlung Wassernebel entstehen, die den Staub binden und schließlich ausgeschieden werden.

Die Druckverhältnisse sind durch Heizgas- und Windgebläse gegeben, das Niveau ist durch den Schieber im Schornstein eingestellt. Die Öffnung des Schiebers richtet sich nach den abzuführenden Rauchgasen. Die Strömungsverhältnisse im Cowper werden so eingespielt, daß ein geringer Teil des Wälzgases über die Verbindung der beiden Cowperhälften zur brennenden Seite überströmt. Somit ist die Freiheit des Wassergases von Rauchgasen verbürgt.

Die Umsteuerung der Luft- und Gaswege des Cowpers erfolgt durch Öldruck gesteuerte Schieber. Die Regulierung der verschiedenen Gas- und Luftmengen geschieht von Zentraler Stelle aus anhand von Stauranabeobachtungen. Diese Reguliarhandgriffe sind von Arbeiter zu bewerkstelligen, sonst läuft die Anlage automatisch. Die Brennstoffzufuhr wird von einem Schwimmer gesteuert, welcher auf der Brennstoffoberfläche des Füllraumes vom Schwelschacht liegt.

Aus der Entwicklung der Apparatur sei hervorgehoben, daß die schwierigste Aufgabe die Ausbildung des Cowpers war. Es wurden hier Bedingungen an das Steinmaterial gestellt, wie sie nie bisherz auch nicht bei Cowpern im Hüttenbetriebe aufgetaucht waren. Das Wälzgasdampfgemisch sollte auf 1300°C erhitzt werden, damit ergab sich die Temperatur der eingesetzten Gittersteine zu 1450 bis 1500° und die der Verbrennungsgase zu 1600 bis 1700°C. Weiter mußte ein nicht zu teures Steinmaterial Verwendung finden. Es ist nach mehreren Fehlschlägen gelungen, einen in jeder Hinsicht voll-

kommenen betriebssicheren Apparat unter hauptsächlicher Verwendung von Silikamaterial zu schaffen. Diese Betriebssicherheit ist der sorgfältigen Ausbildung des Brenners und der Brennkammer zu verdanken und außerdem der Führung der Gase, die so gelenkt ist, daß das Wälzgas auch alle die Flächen berührt, die die Verbrennungsgase bestreichen. So können Überhitzungen einzelner Teile nie stattfinden.

Ein anderes Problem betraf die Ausbildung der Staubabscheidungsapparatur. Zweierlei wurde hier verlangt. Einmal mußte das Nutzgas eine bestimmte Reinheit besitzen, das andere Mal sollte das Wälzgas ein Minimum von Verunreinigungen in den Cowper bringen, um die eingesetzten Steine zu schonen. Die erste Bedingung wurde dadurch erfüllt, daß dem Schlußkühler (Skrubber) eine Warmwäsche (Sättiger) vorgeschaltet wurde, die andere Voraussetzung erreichte man durch Anwendung der elektrostatischen Reinigung. Letztere bewirkte, daß die Gittersteine der Cowperkammern noch nie ausgewechselt zu werden brauchten, obwohl der Cowper bereits 6 Jahre betrieben wird. Sie brachte einen weiteren Vorteil mit sich, indem durch Abscheidung aller Nebel das Gas getrocknet wird. Es können keine mit aus dem Staub gelösten Salzen versehene Tropfen mehr zum Gebläse gelangen, wo sie Gelegenheit hätten, infolge der Verdichtungswärme zu verdampfen und Kesselstein abzusetzen. Während früher in Abständen von 2 Wochen die Flügelräder der Wälzgasgebläse gereinigt und neu ausgewuchtet werden mußten, sind seit Einführung der elektrischen Reinigung diese Übelstände behoben.

Die Entwicklung des Pintsch-Hillebrand-Verfahrens hat 5 Jahre in Anspruch genommen. Zumeist hatten die zu lösenden Aufgaben nichts mit dem eigentlichen Prinzip zu tun, es waren Dinge, wie sie eben kurz beschrieben wurden. Heute nun sind mehr als 9 Betriebsjahre vergangen, in welcher Zeit sich die Anlage betrieblich und vor allem auch wirtschaftlich bewährt hat. Versuche mit verschie-

denen Brennstoffen sind durchgeführt worden und haben die vielseitige Anwendbarkeit des Verfahrens ergeben. Es sei hier insbesondere auf den Aufsatz von Stief [5] hingewiesen, worin der Verfasser eine kurze Zusammenstellung über die Verarbeitung der verschiedenen Brennstoffe gibt und auf die Arbeit von G.Koppeler [6] über den gut gelungenen Großversuch der Synthesegasherstellung aus Torf.

Den Unterfeuerungsbedarf wird beim Pintsch-Hillebrand-Verfahren zum größten Teil durch Fremdgas gedeckt, nur einen geringen Prozentsatz an Wärme liefert das eigen erzeugte Wassergas in Gestalt der Menge, welche zur in Aufheizung befindlichen Cowperhülfte überströmt. Das Fremdgas liefert entweder eine Generatorgasanlage, die mit dem gleichen Brennstoff beschickt wird wie der Wassergasgenerator oder irgend eine andere Quelle, z.B. können Restgase der Synthese oder Hydrierung verwendet werden, auch diese mit Generatorgas gemischt.

Die stürmische Entwicklung der Treibstoffgewinnung aus heimischen Rohstoffen hat auch andere Firmen und Fachleute veranlaßt, Verfahren zu entwickeln. Von den kontinuierlichen Gaserzeugungsmethoden ist das der Firma Koppers [7] noch zu erwähnen, welches sich stark an das von Hillebrand anlehnt. Der einzige Unterschied besteht darin, daß Koppers den Brennstoff nicht so weitgehend vergast, sondern die Rückstände mit soviel Kohlenstoffgehalt abzieht, daß ihre Vergasung im Generatorgaserzeuger die Wärme für die Unterfeuerung liefert. Bei jungen Brennstoffen bringt dies Koksabziehen verschiedene Schwierigkeiten mit sich. Einmal sind diese Koks sehr reaktionsfähig. Wenn sie nicht direkt ihrem Verwendungszweck zugeführt werden können, verlangen sie eine besondere Behandlung durch Inertisierung. Zum anderen backen ja die jüngeren Brennstoffe beim Verkoken nicht. Es fällt ein beträchtlicher Anteil in kleiner Körnung und als Staub an, welcher nicht im Gaserzeuger verarbeitet werden kann und anderen Absatz finden muß. Rein in sich betrachtet muß durch diesen Umstand das Koppers-Verfahren dem Pintsch-Hille-

brand-Verfahren unterlegen sein. Ergibt sich jedoch innerhalb des Komplexes verschiedener Anlagen eine Verwendungsmöglichkeit für das Kleinmaterial, so kann es dem Pintsch-Hillebrand-Verfahren in Bezug auf Wirtschaftlichkeit näher kommen.

Für Synthesen, für die lediglich Wasserstoff gebraucht wird, gibt Pattenhausen [8] ein Verfahren an. Es basiert auf Braunkohle und knüpft an deren hohe Reaktionsfähigkeit an. Zufolgedessen genügt die Erhitzung des Umwälzstromes, der in diesem Falle nur aus Dampf besteht, bis auf eine Temperatur von 900°C. Die Reaktionsendtemperatur liegt bei rund 500°C. Das gebildete Wassergas enthält etwa 30 % CO_2, 4 % CO und 65 % H_2, geht allerdings infolge der Gleichgewichtsbedingungen mit erheblichem Dampfballast weg. Über eine Anwendung des Verfahrens in großem Stile ist z.Zt. noch nichts bekannt. Von Vorteil ist, daß die angewandten Temperaturen keine großen Ansprüche an den Dampferhitzer stellen. Unter Umständen können hier hochhitzebeständige Stähle als Baustoff gewählt werden, sodaß anstelle des steinernen Cowpers ein eiserner Rekuperator treten kann.

Die bisher beschriebenen Verfahren verwenden als Ausgangsprodukte feste Brennstoffe in Stückform. Es sind nun auch Vorschläge gebracht worden, welche von staubförmigem Material ausgehen, so z.B. beruhen auf dem Wülsgasprinzip das DRP 494 532 von Pintsch und das Winterhall-Schmalfeldt-Verfahren [7]. Über beide Verfahren ist aber noch nicht viel an die Öffentlichkeit gedrungen, sodaß sie hier nur erwähnt bleiben sollen.

Zahlentafel 1

Bezeichnung		CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	Vol.%
a	Koks-Wassergas	5,0	40,0	50,0	0,0	5,0	"
b	Pintsch-Killebr.-Wassergas	10,0	33,6	54,1	1,2	1,1	"
c	Synthesegas $CO:H_2 = 1:2$	13,8	28,1	56,1	1,2	0,8	"
d	Synthesegas $CO:H_2 = 1:1$	16,0	41,1	41,1	1,0	0,8	"
e	Synthesegas $CO:H_2 = 6:4$	17,0	48,6	32,4	1,0	0,8	"
f	Generatorgas (Klargas)	5,0	28,0	13,0	0,4	53,6	"
g	Synthesegas f. Ammoniaksynth.	10,1	28,1	38,7	0,9	22,2	"

1252

II. Über einige Anwendungen des Pintsch-Hillebrand-Verfahrens.

Die alte Betrachtungsweise geht dahin, jedes Gas nach dem Heizwert zu beurteilen. In älteren Schriften findet man auch immer das Bestreben, ein heizkräftiges Gas herzustellen. Als diesbezügliche Norm hatte sich in Deutschland beim Wassergas ein oberer Heizwert von 2700 kcal/Nm^3 herausgebildet, weil er ein Wert war, den man beim diskontinuierlichen Verfahren, einschl. der Verunreinigungen durch Reste von Blasegasen, gut erreichen konnte. Die dabei zu erzielende durchschnittliche Gaszusammensetzung ist unter a) in Zahlentafel 1 aufgeführt. Beim kontinuierlichen Verfahren lehnte man sich an diese Größenordnung an. Die jüngeren Kohlen, z.B. Braunkohlen, welche hier zur Verwendung kommen, neigen mehr zur Kohlensäurebildung, wirken also heizwertvermindernd. Jedoch wiegt das Auftreten von Methan die Einbuße durch die Kohlensäure wieder auf. Eine Durchschnittsanalyse zeigt Zahlentafel 1 unter b). Sie läßt auch die Verschiebung des CO-Anteiles zugunsten des Wasserstoffes erkennen, der infolge der Zerlegung der flüchtigen Bestandteile aus der Kohle im Gase vermehrt auftritt. Bei dem gleichen Brennstoff ist die Gasanalyse abhängig vom zugesetzten Wasserdampf. Je weiter er erhöht wird, desto mehr verschiebt sich das Verhältnis Kohlenoxyd zu Wasserstoff nach der Seite des letzteren. Mit der Erhöhung des Wasserdampfzusatzes ändert sich auch die Reaktionsendtemperatur der Vergasung und somit auch der Wirkungsgrad. Er wächst, da ein größeres Wärmegefälle beim reaktionsfähigen jungen Brennstoff ausgenutzt wird. Diese Methode, durch recht einfache Mittel die Gaszusammensetzung ohne Einbußen an anderer Stelle, beliebig zu beeinflussen, läßt das Umwälzverfahren für die Herstellung von Synthesegasen besonders wertvoll erscheinen. Ohne irgendwelche Änderungen an der Apparatur vorzunehmen, kann man sofort von der Betriebsweise für normales Wassergas auf die für Synthesegas übergehen allein durch Regelung der Dampfmenge. Die gleiche Kohle wie bei den übrigen Gasen zu Grunde gelegt, ist in Zahlenta-

fel 1 unter o) die Zusammensetzung eines Gases für die Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Benzinsynthese aufgeführt. Bei den meisten deutschen Braunkohlen zeigt sich der Betrieb auf Synthesegas mit dem Verhältnis $CO : H_2 = 1 : 2$ besonders günstig, weil hier die gesamte Wärmewirtschaft des Prozesses aufgeht. Es wird durch die Abwärme gerade soviel Dampf geliefert, wie er außer der Kohlenfeuchtigkeit und dem Schwelwasser als Vergasungsdampf gebraucht wird.

Eine ähnliche Rolle wie der Wasserdampf spielt die Kohlensäure bei der Vergasung. Wenn daher bei der Fisch-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese gefordert wird, ein Gas mit höherem CO-Gehalt herzustellen, drosselt man die Wasserdampfzumischung und gibt dafür Kohlensäure dem Wälzgase zu. So lassen sich ohne Schwierigkeiten Gase erzeugen, wie sie unter d) und e) in Zahlentafel 1 aufgeführt sind. Die Kohlensäure kann dabei einer beliebigen Quelle entnommen werden, es kann auch die aus dem Nutzgase ausgewaschene mit Verwendung finden.

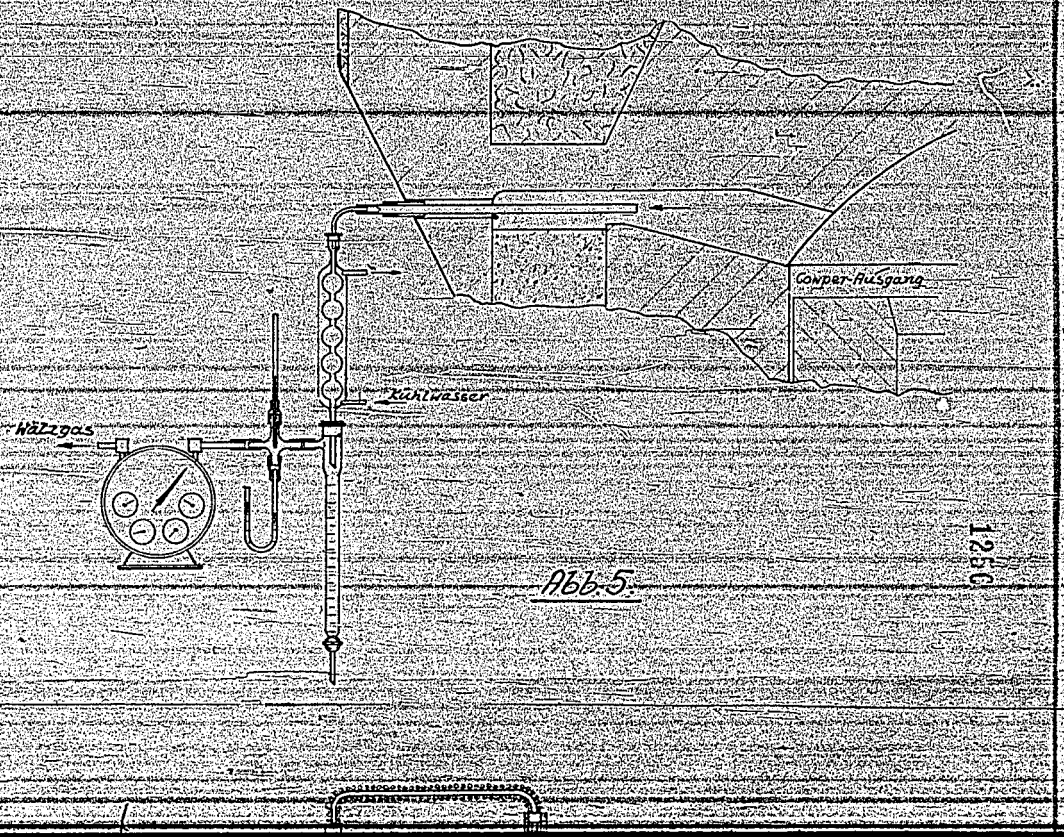
Bei der Hydrierung von Brennstoffen wird das Wassergas als Ausgangsprodukt für die Herstellung des Wasserstoffes gewählt. Sofern sie von jüngeren Kohlen ausgeht, ist hier, was die Gaserzeugung anbelangt, das Umwälzverfahren mit an erster Stelle einzugliedern. Durch Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe wird ein an sich schon wasserstoffreiches Gas geliefert. Weiter hat man durch den Wasserdampfzusatz es in der Hand, die Konversion des CO schon weitgehend in den Gaserzeugungsprozeß zu verlegen, sodaß die Konvertierungsanlage für die Umwandlung des restlichen Kohlenoxydes in Wasserstoff klein gehalten werden kann. Wie hoch nun der Dampfzusatz zum Wälzgase zu wählen ist, hängt von Erwägungen ab, die im Rahmen des gesamten Werkes zu machen sind, welchem die Gaserzeugungsanlage eingegliedert ist.

Soll ein Gas für die Ammoniaksynthese geliefert werden, so geht man den folgenden Weg: Der Pintsch-Hillebrand-Generator verlangt für die Unterfeuerung ein Gas mit etwa 1500 kcal/Nm^3. Wenn nicht

Restgase hierfür zur Verfügung stehen, wird dies am vorteilhaftesten in einer Generatorgasanlage erzeugt, die den gleichen Brennstoff verarbeitet. Die Generatoren werden mit Schwelschacht ausgerüstet, sie besitzen also zwei Gasabgänge, einem entströmt das reine Vergasungsgas, dem anderen dieses Gas mit den Schwelgasen vermischt. Beide Gase zusammengeführt ergeben ein Mischgas von dem geforderten Heizwert. Mischt man das Vergasungsgas, dessen Zusammensetzung unter f) in Zahlentafel 1 wiedergegeben ist, mit dem Wassergas aus dem Pintsch-Hillebrand-Generator nach c), Zahlentafel 1, in einem Verhältnis Wg : Gg = 59,5 : 40,5 so erreicht man ein Synthesegemisch, nach dessen Konvertierung H : N im Verhältnis 3 : 1 auftreten (Zahlentafel 1 g). Sollte der Anteil an Generatorgas nicht erwünschte Bestandteile, etwa von Kohlenwasserstoffen mit sich bringen, kann man ihn auch als Wälzgasanteil vor dem Cowper des Wassergaserzeugers zusetzen. Auf diese Weise werden die unerwünschten Bestandteile im Cowper in Gegenwart von Wasserdampf einer Aufspaltung bei 1300°C. unterzogen. Es gibt schließlich noch andere Möglichkeiten, den Stickstoff ins Wassergas zu überführen. Wenn man sich unabhängig vom Generatorgas machen will, so setzt man einen Teil der Rauchgase des Cowpers dem Wälzgase zu entweder vor Eintritt in den Cowper oder am Austritt desselben. Im letzteren Falle werden die Druckverhältnisse der Wassergasanlage so eingestellt, daß durch die offene Verbindung der beiden Cowperkammern ein Teilstrom von der Brennkammer nach dem Generator abzweigen kann.

Der hier vorstehende Überblick, welcher keineswegs Vollständigkeit beansprucht, läßt erkennen, wie weitgehend wandelbar das Pintsch-Hillebrand-Verfahren ist. Man könnte behaupten, daß es für jedes Gasgemisch, welches als Grundlage das Wassergas besitzt, eine einfache und glückliche Lösung bietet. Der vollautomatische Betrieb läuft stets ruhig und lärmlos. Es darf mit Recht die Anlage mit einer Maschine verglichen werden, welche einmal eingestellt, ihren immergleichen Takt hält.

Die Analysenzusammenstellung Zahlentafel 1 ist auf die Verarbeitung von ostelbischen Braunkohlenbriketts gestützt. Gleiche Beispiele könnten auch mit anderen niederwertigen Brennstoffen, wie böhmischer Braunkohle, Torf, Holz usw erbracht werden. Von einer Erwähnung dieser wird jedoch, um Wiederholungen zu vermeiden, Abstand genommen.



A66-5.

1233

125C

125C

Fig. 5

III. Leistungsversuche.

A. Abnahmeversuch Hamburg 1934.

Der erste Leistungsversuch fand im Jahre 1934 anläßlich der Abnahme der Pintsch-Hillebrand-Anlage durch die Hamburger Gaswerke statt. Er wurde über 3 Tage innerhalb eines 4-wöchigen Probelaufes ausgedehnt. Die Messungen wurden dabei parallel von den Hamburger Gaswerken und der Firma Pintsch durchgeführt. Nach Abschluß der Versuche konnte die volle Übereinstimmung der Ergebnisse festgestellt werden. Die vom Gaswerk ermittelten Werte hat H. Müller [4] veröffentlicht, sodaß hier nicht mehr darauf eingegangen zu werden braucht. Ergänzend soll nur noch von einigen Messungen berichtet werden, welche Aufschluß über die Gleichgewichtseinstellungen des Wassergases geben.

Es wurden sowohl am Ausgang des Cowpers wie auch am Ausgang des Vergasungsschachtes die Gaszusammensetzung und der Dampfgehalt des Gases ermittelt.

Die Einrichtungen zur Bestimmung des Wassergehaltes gibt Abb.5 wieder. Am Ausgang des Cowpers war es sehr schwierig, das rd. 1300°C heiße Gas-Dampfgemisch abzusaugen. Es gelangen auch nur 3 Messungen, weil dann das Porzellanrohr aus K-Masse zerbrach. Wie die Zeichnung zeigt, wurde dieses Porzellanrohr durch eine Schauöffnung unter einer Generatorbrücke hindurch bis in den Kuppelraum hineingeschoben, wo sich das Wilsgas nach Austritt aus dem Cowper sammelt, um in den Generator einzutreten. Mit dem Kühler ist das Rohr durch ein Kniestück verbunden, das in beide Teile mit Asbestpfropfen eingesetzt ist. An den Kühler schließt sich das Meßrohr für das entstandene Kondensat an. Das abgekühlte Gas strömt dann durch ein mit einer Temperatur- und Druckmessung versehenes Kreuzstück zum Gasmesser.

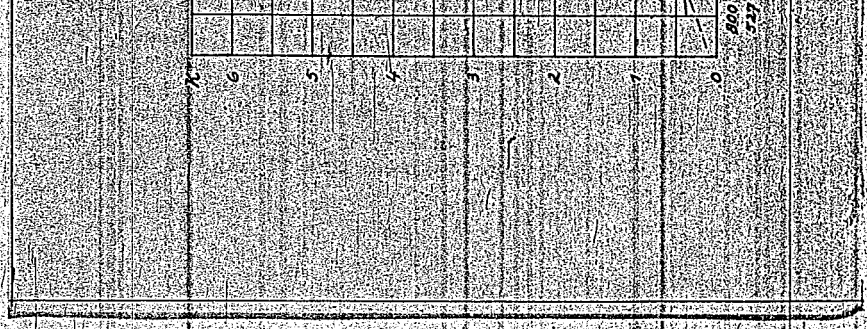
Bezeichnet b den Barometerstand in mm QS,
h den Gasdruck in mm QS,
t die Gastemperatur in °C,
e die zu t gehörige Dampfspannung in mm QS,
f die Dampfmenge in g/Nm³ beim Taupunkt t,
v die am Gasmesser abgelesene Menge in m³,
k das aufgefangene Kondensat in g,

Zahlentafel 2.

	CO_2	C_nH_m	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2	H_2O g/Nm³
1)	12,2	0,0	0,2	31,0	54,6	0,3	1,7	457
2)	11,6	0,0	0,2	31,2	54,6	0,4	2,0	432
3)	11,8	0,0	0,1	31,1	54,6	0,4	2,0	449
Mittel	11,8	0,0	0,2	31,1	54,6	0,4	1,9	446
luftfrei	11,9	0,0	0,0	31,4	55,2	0,4	1,1	451

12.55

Abb. 6. Wassergasgleichgewicht.



so errechnet sich die gemessene Gasmenge für den Normalzustand zu:

$$V_o = \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{b + h - e}{760} \cdot v_1' \quad Nm^3$$

und der Wasserdampfgehalt des abgezogenen Wälzgases zu:

$$f = \frac{k}{V_o} + f_1 \quad g/Nm^3 \text{ trockenes Gas.}$$

Das vom Dampf befreite Wälzgas wurde am Ausgang Gasmesser aufgefangen und im Orsat-Apparat analysiert.

Die Apparatur für die Bestimmung des Wassergehaltes im Endgase am Ausgang Vergasungsschacht ist ähnlich der für das Wälzgas aufgebaut. Hier mußte dem verhältnismäßig hohen Staubgehalt des Gases Rechnung getragen werden, deshalb ließ man das Wassergas erst ein mit Glaswolle gefülltes und außen isoliertes Porzellanrohr passieren, ehe es zum Kühler gelangte.

Jede Messung dauerte rd. 10 Minuten. Sie konnte nicht länger ausgedehnt werden, weil sie innerhalb der 15 Minuten währenden Cowper-Periode erledigt sein mußte. Andernfalls hätten die beim Kammerwechsel ins Wälzgas gelangenden Abgase die Messungen gestört.

Am Cowper-Ausgang wurden die Werte laut Zahlentafel 2 erhalten. Die Wälzgastemperatur war bei den Versuchen mit 1290°C gemessen worden.

Der Quotient $\frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} = \frac{0{,}314 \cdot 0{,}451 \cdot \frac{22{,}4}{18}}{0{,}119 \cdot 0{,}552} = 2{,}68$

ergibt eine nicht vollkommene Übereinstimmung mit den Werten der Abb.6. Es darf aber angenommen werden, daß sich das Wassergasgleichgewicht an dieser Stelle eingestellt hat. Wenn der Nachweis nicht eindeutig erbracht werden kann, liegt dies an der Unvollkommenheit der Messung. Bei der verwendeten Apparatur besteht die Möglichkeit, daß in dem Porzellanrohr bis zum Kühler eine Abkühlung stattfindet und damit eine Änderung der einzelnen Komponenten des abgezogenen Volumens. Wassergekühlte Rohre bis zur Entnahmestelle

Zahlentafel 3.

	CO_2	C_nH_m	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2	H_2O_0 g/Nm³
1)	9,6	0,0	0,2	33,1	54,3	0,4	2,4	135
2)	9,8	0,0	0,2	33,2	53,6	0,4	2,8	139,5
3)	9,4	0,0	0,2	33,8	53,8	0,4	2,4	153
Mittel	9,6	0,0	0,2	33,4	53,9	0,4	2,5	142,5
Luftfrei	9,7	0,0	0,0	33,7	54,5	0,4	1,7	144

$$\frac{[CO]\cdot[H_2O]}{[CO_2]\cdot[H_2]} = \frac{0{,}337\cdot 0{,}144\cdot\frac{22{,}4}{18}}{0{,}097\cdot 0{,}545} = 1{,}15$$

1201

der Probe einzubringen, damit der Zustand des Gases sofort einfriert, war aus baulichen Gründen nicht durchführbar..

Beim Endgase am Vergasungsschacht-Ausgang wird das Gleichgewicht noch weniger erreicht wie der aus den Mittelwerten Zahlentafel 3 gebildete Quotient zeigt. Zu der an dieser Stelle herrschenden Temperatur von 706°C gehört nach Abb.6 theoretisch die Konstante 0,64.

B. Synthesegasversuch 1935.

Diesen Versuch kündet H.Müller [4]) bereits in seiner Abhandlung über den eben erwähnten Abnahmeversuch an. Er ist bisher nicht veröffentlicht worden und soll daher hier näher besprochen werden. Mit ihm ist zugleich das einwandfreie Funktionieren der Fremdgasbeheizung erwiesen worden. Während vordem etwa die Hälfte des erzeugten Wassergases zur Unterfeuerung verwendet werden mußte, steht nun in der Hamburger Anlage annähernd das gesamte erzeugte Wassergas für die Beimischung zum Kohlengase zur Verfügung. Die Unterfeuerung wird durch ein Schwachgas bestritten, welches etwa 1500 bis 1700 kcal/Nm^3 besitzt und in der Hauptsache aus Koksgeneratorgas besteht, dem ein Teil Stadtgas beigemengt wird. Formalerweise wird man bei neuen Anlagen dieses Schwachgas, wie an früherer Stelle schon gesagt, in Brikettgeneratoren herstellen. Der Hamburger Generator entspricht also nun vollkommen der Ausführung wie sie Abb.4 darstellt. Zur Verbrennung strömt nur noch eine geringe Menge Wülzgas über. Diese ist lediglich deshalb notwendig, um nicht den umgekehrten Fall eintreten zu lassen, daß Rauchgas ins Wülzgas gelangt und somit die Qualität des Nutzgases beeinträchtigt.

Der Versuch wurde mit ostelbischen Ilse-Briketts, kleines Semmelformat, gebrochen, durchgeführt. Während der Versuchsdauer wurden in regelmäßigen Abständen der Schüttelrinne der automatischen Waage einige Briketts entnommen. Die gesammelten Briketts wurden zu einer Durchschnittsprobe verarbeitet. Das Untersuchungsergebnis zeigt Zahlentafel 4.

Zahlentafel 4.

Immediatanalyse

Wasser	13,0	%
Asche	6,4	"
Flücht. Best.	45,1	"
Reinkoks	35,5	"

Verbrennungswärme	5090	kcal/kg
Heizwert	4807	kcal/kg

Elementarzusammensetzg.

Wasser	13,0	%
Asche	6,4	"
" Kohlenstoff	55,4	"
Wasserstoff	3,8	"
Schwefel (Fl.)	0,8	"
Stickst. + Sauerst.	20,6	"

Schwelanalyse i. d. Al.-Retorte

Urteer	68	%
Halbkoks	53,5	"
Dest.-Wasser	26,1	"
Gas + Verlust	13,6	"

Brikettdurchsatz. Die zwischen Bunker und Aufschüttvorrichtung eingeschaltete automatische Waage ist keine eichfähige. Die Gewichtstoleranzen liegen zwischen ± 2 bis 3 %. Für die Führung des Betriebes genügt diese Genauigkeit. Beim Versuch aber mußte die durchgesetzte Brikettmenge besser kontrolliert werden. Darum wurde der Bunker leergefahren. Sämtliche Briketts, welche nun aufgegeben wurden, waren vorher auf einer amtlich geeichten Waage gewogen worden und am Schluß des Versuches wurde der Bunker wieder leergefahren. Die gestoppten Zeiten ergaben eine Versuchsdauer von 73 Stunden u. 50 Minuten. Die in dieser Spanne aufgegebene Brennstoffmenge verteilt sich wie folgt:

	73 h 50 Min.	24 h
dem Bunker zugeführt	163 310	53 085 kg
an Staub abgesiebt	4 650	1 511 kg
dem Generator aufgegeben	158 660	51 574 kg

An sich besitzt die Anlage einen höheren Durchsatz, knapp 60 t/24h. Jedoch konnte sie hier nicht ausgefahren werden, da dem Gasbedarf des Werkes Rechnung getragen werden mußte.

Das erhaltene Gas wurde in 2 großen parallel geschalteten Trommelgasmessern gemessen, deren Zählerstände zu Beginn und zu Ende des Versuches, sowie auch zwischendurch zweimal abgelesen wurden. Entsprechend dem gleichmäßigen Durchsatz des Generators war die Gaserzeugung ebenfalls sehr regelmäßig. Auf Normalzustand umgerechnet ist die folgende Produktion erreicht worden:

in 73 h 50 Min.	291 250 Nm^3 Wassergas
in 24 h	94 674 Nm^3 Wassergas
pro 1 kg Brikett	1,836 Nm^3 Wassergas

Die Gaszusammensetzung ist während des Versuches 9mal nachgeprüft worden. Die Proben wurden in regelmäßigen Abständen genommen. Zwischendurch sind außerdem des öfteren CO_2- und H_2-Gehalt bestimmt worden, sodaß eine genügende Kontrolle über den Generatorgang vorlag. Die Analysen sind auf Zahlentafel 5 zusammengestellt.

Zahlentafel 5.

CO_2	C_nH_m	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2
13,3	–	0,2	–	–	–	1,6
13,6	–	0,1	–	–	–	1,0
13,8	0,0	0,1	27,7	56,1	0,4	1,9
13,9	–	0,1	–	–	–	1,0
13,7	–	0,1	–	–	–	1,2
13,8	0,0	0,1	27,6	55,9	0,5	2,1
13,6	–	0,1	–	–	–	1,1
13,5	0,0	0,1	27,7	56,1	0,6	2,0
13,6	–	0,0	–	–	–	1,0
13,6	–	0,1	–	–	–	0,9
13,4	–	0,0	–	–	–	0,6
13,7	–	0,0	–	–	–	0,6
13,9	–	0,1	–	–	–	0,8
14,2	0,0	0,1	27,6	56,6	0,5	1,0
14,5	–	0,0	–	–	–	1,1
14,4	–	0,1	–	–	–	0,8
13,9	–	0,0	–	–	–	0,5
13,5	0,0	0,1	28,2	56,8	0,4	1,0
13,7	–	0,0	–	–	–	0,7
13,6	0,0	0,1	28,1	56,8	0,6	0,8
13,4	–	0,0	–	–	–	0,8
13,7	–	0,1	–	–	–	1,2
13,6	0,0	0,1	28,0	56,9	0,6	0,8
13,6	–	0,0	–	–	–	1,2
13,7	0,0	0,1	27,7	57,2	0,6	0,7
13,3	–	0,1	–	–	–	0,9
13,6	–	0,1	–	–	–	0,8
13,4	0,0	0,1	28,4	56,4	0,5	1,2

Bei eingehendem Studium der Analysenmethode wurde nachträglich festgestellt, daß die Ermittlung von CH_4 und N_2 nicht genügend genau gewesen war. Der Orsatapparat besitzt in den Verbindungskapillaren soviel toten Raum, daß es nicht möglich ist, diesen Restbetrag von rd.2 % vollkommen mit dem erhitzten Kupferoxyd in Reaktion zu bringen, weil es an Verdrängungsvolumen mangelt. Dies wird aber dann behoben, wenn man diesem Restbetrag zwecks Schaffung eines größeren Spülvolumens eine abgemessene N_2-Menge zumischt, welche vor Einfüllen der Gasprobe im Ausgleichgefäß des Orsatapparates aufbewahrt wird. Man gibt diese N_2-Menge nach der Absorption von CO dem weiter zu analysierenden Gasrest zu.

Ein unter den gleichen Bedingungen und mit dem gleichen Brennstoff einige Tage nach dem Synthesegasversuch gefahrener Kontrollversuch hat bei der nunmehrigen zweifellos exakteren Analysenmethode als Mittel die folgende Gaszusammensetzung ergeben:

CO_2	C_nH_m	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2
13,5	0,0	0,1	28,0	56,4	1,3	0,7

umgerechnet auf luftfreies Gas:

CO_2	C_nH_m	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2
13,5	0,0	0,0	28,2	56,7	1,3	0,3

Diese Werte zeigen, daß die Analysen der Zahlentafel 5 nur hinsichtlich ihres Methan- und Stickstoffgehaltes korrigiert zu werden brauchen, im Übrigen aber richtig sind. Ein Gas, wie es die Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese erfordert, ist also ohne weiteres im Pintsch-Hillebrand-Generator herzustellen. Auch hinsichtlich der Inerten genügt dieses Gas den gestellten Forderungen. Allgemein wird verlangt, daß der Gehalt an $(CO_2+CH_4+N_2)$ 18 % nicht übersteigen soll, hier ist erwiesen, daß man wesentlich darunter bleiben kann.

Der Heizwert des Gases ist experimentell nicht bestimmt worden, weil er weniger interessierte, denn es kam bei dem Versuch in

erster Linie darauf an, das Verhältnis von $CO:H_2 = 1:2$ im Gase zu erreichen. Rechnerisch ermittelt der Heizwert sich zu:

$H_u = 2420$ kcal/Nm³ ; $H_o = 2705$ kcal/Nm³

Schließlich wurde auch noch der Dampfgehalt im Endgase bestimmt und im Mittel zu 225 g/Nm³ festgestellt. Zu den Komponenten des Gases in Beziehung gesetzt, ergibt der Quotient:

$$\frac{[CO]\,[H_2O]}{[CO_2]\,[H_2]} = \frac{0{,}282 \cdot 0{,}225 \cdot \frac{22{,}4}{18}}{0{,}135 \cdot 0{,}567} = 1{,}03,$$

auch hier, daß das Wassergasgleichgewicht nicht erreicht wird. Die Temperatur des die Brennstoffschicht verlassenden Gases betrug im Durchschnitt 680°C.

Der Teer ist während des Versuches in einem großen Behälter aufgefangen worden. Auf Grund mehrerer Wasserbestimmungen ist sein wasserfreies Gewicht errechnet worden und ergab:

73 h 50 Min.	24 h
6900 Kg	2243 kg.

Mithin sind 4,35 kg auf 100 kg Briketts gewonnen worden, d.s. 64 % des nach Fischer- bestimmten Urteergehaltes. Diese Ausbeute ist etwas gering, sofern man hier die Ergebnisse von Spülgasschwelereien zum Vergleich heranzieht. Sie verwundert aber nicht, wenn man bedenkt, daß der Schwelschacht der Hamburger Anlage zu klein bemessen ist. Bei neuen Anlagen ist er wesentlich größer vorgesehen, sodaß dabei die Teerausbeuten über 70 % hinausgehen dürften, wie die bei Schwelgeneratoren zur Schwachgaserzeugung gemachten Erfahrungen bestätigen.

Der angefallene Urteer ist nicht vollständig untersucht worden. Bestimmt wurden nur:

Staubgehalt	0,50 %
Verbrennungswärme	9476 kcal/kg
Heizwert	9000 kcal/kg

Jedoch geben diese wenigen Daten schon ein Bild von der guten Qualität des Teeres.

Zahlentafel 6.

Eingebracht:	kcal	Erhalten	kcal	%
Brikett *)		Nutzgas		
158 660 · 4885*) =	775 054 100	291 250 · 2420 =	704 825 000	68,9
Unterfeuerung		Urteer		
Gg 129 790 · 1115 =	144 775 850	6900 · 9000 =	62 100 000	6,1
Stg 27 417 · 3758 =	103 033 086	Verlust =	255 878 036	25,0
Summe	1 022 803 036	Summe	1 022 803 036	100,0

Therm. Wirkungsgrad: 68,9 + 6,1 = 75,0 %

*) Errechneter Heizwert: 4807 + 0,130 · 600 = 4885 kcal/kg Brik.

Die Unterfeuerung. Es ist bereits erwähnt worden, daß bei dem Synthesegasversuch erstmalig die Fremdgasbeheizung erprobt worden ist. Bislang lief der Cowper mit Eigengasbeheizung und zwar so, daß ein Teil des Wälzgases am Cowper-Ausgang zum Verbrennen abgezweigt wurde. Durch Einstellen der Drücke war es möglich, jede beliebige Menge zur Verbrennung zu bringen. Aus dieser Erfahrung heraus mußte auch die Beheizung mit Fremdgas ohne weiteres gelingen. Der Versuch erbrachte, daß dabei etwa noch 8 % des Unterfeuerungsbedarfes aus überströmendem Wälzgase gedeckt werden müssen, um Beimengungen von Rauchgasen auszuschließen. Einer größeren Sicherheit wegen wird man die überströmende Menge aber etwas größer halten.

Die verbrannten Generatorgas- und Stadtgasmengen wurden mit Staurändern gemessen:

	73 h 50 Min.	24 h	
Generatorgas	129 790	42 157	Nm^3
Stadtgas	27 417	8 912	Nm^3

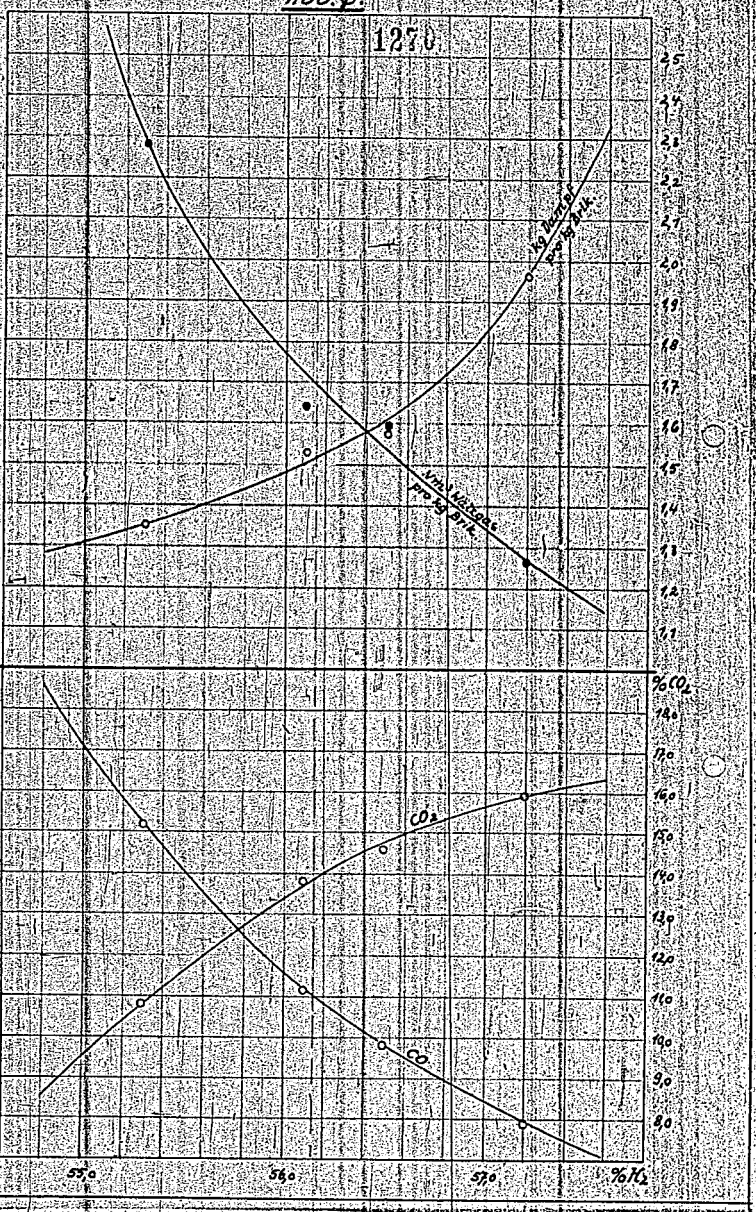
Die Heizwerte beider Gase, aus je 5 Einzelbestimmungen mit dem Junkerschen Handkalorimeter ermittelt, beliefen sich auf:

Generatorgas H_u = 1115 kcal/Nm^3
Stadtgas H_u = 3758 kcal/Nm^3

Damit ergeben sich 851,4 kcal als Unterfeuerungsbedarf pro Nm^3 Synthesegas.

Die Wärmebilanz ist auf Zahlentafel 6 zusammengestellt. Der Heizwert des Briketts wurde auf wasserfreien Brennstoff bezogen eingesetzt. Man muß dies bei wasserhaltigen Brennstoffen tun, weil sonst Trugschlüsse bezüglich des thermischen Wirkungsgrades entstehen können. Sehr feuchte Brennstoffe würden viel zu günstige Werte liefern. Schließlich wird ja beim vorliegenden Verfahren die hygroskopische Feuchtigkeit nicht durch Aufwand an Brennstoffwärme verdampft, sondern durch die Abhitze des Wassergasprozesses, welchem in der Praxis bei Temperaturen zwischen 600 und 700°C wegen der allmählich immer langsamer verlaufenden Reaktion Grenzen gesetzt sind.

Abb. 3.


1230
Vol. Luftüb. Prozent
Vol. Luftgas Prozent
CO₂
CO
%CO
%CO₂
%N₂
55,0
56,0
57,0

C. Versuche mit verschiedenen Wälzgas-Dampf-Gemischen.

Im April 1937 wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei welcher die Abhängigkeit des Wasserstoffgehaltes im Nutzgase von der Zusammensetzung der Umwälzmenge ermittelt werden sollte. Eine vollständige Untersuchung ist von dem damals vergasten Brennstoff nicht ausgeführt worden. Während des Versuches wurden von den Briketts nur die folgenden Kurzanalysen und Teergehalte bestimmt:

Wasser %	Asche %	flücht.Best.%	Reinkoks %	Urteer %
15,8	4,1	43,7	36,4	8,3
15,2	4,3	43,9	36,6	8,5
15,3	4,2	44,o	36,5	8,3

In Abb.7 sind abhängig vom Wasserstoffgehalt im Nutzgase die CO_2- und CO-Gehalte des Nutzgases aufgetragen, darüber die Kurven der in den Cowper eingeführten Gas- und Dampfmengen eingezeichnet. Die Punkte sind die gemessenen Werte, nach denen die Kurven gezogen wurden. Sie zeigen recht anschaulich, wie innerhalb gewisser Grenzen, welche durch den zur Verfügung stehenden Dampf gesetzt sind, jede beliebige Gaszusammensetzung erreicht werden kann. Auch konnte während des Versuches beobachtet werden, daß die Apparatur auf jede Umstellung sehr gut reagiert. Man kann in ganz kurzer Zeit den Betrieb von der einen Gaszusammensetzung auf die andere umstellen.

D. Weitere Versuche.

Hier sei auf die Veröffentlichungen von G.Keppeler [6] und Stief [5] verwiesen. Sie lassen erkennen, daß außer Briketts auch andere Brennstoffe z.B.Torf und nicht backende Steinkohle mit gutem Erfolg im Pintsch-Hillebrand-Generator vergast worden sind. Bei der Steinkohle ist das eine interessant, daß trotz des niedrigen Aschenschmelzpunktes von etwa 1000°bis 1100°C das Wälzgas mit 1300°C in den Generator eintreten darf. Es entstehen dabei keine Schmelzflüsse, weil die Asche nie richtig freigelegt ist. Sie bleibt wegen des Koksabzuges immer mit Kohlenstoff umhüllt.

IV. Rechnerische Erfassung des Pintsch-Hillebrand-Verfahrens S. 24 ÷ 37

„fehlt!"

Zahlentafel 19

Materialkosten

Strom	RM	0,011 / KWh
Frischwasser	„	0,013 / m³
Kesselspeisewasser	„	0,200 / m³
Lohnstunde einschl. Verw.-Kosten	„	1,200
Kapitaldienst einschl. Steuern		15 % v. Anlagekap.
Reparaturen		3 „ „
Teer	RM	60,000 / t

Brikettpreis je t				RM	8,–	RM	10,–
Brennstoff	44,6	8,–	usw.	RM	356,80	RM	446,–
Strom	44,6	45	0,011	„	22,08		
Frischwasser	44,6	4	0,013	„	2,32		
Speisewasser	44,6	07	0,200	„	6,24		
Bedienung	100	8	1,200 : 24	„	40,–		
Kapitaldienst	12600000	0,15		„	219,77		
	8600						
Reparaturen	12600000	0,03		„	43,95		
	8600						
Ausgaben				RM	691,16	RM	780,36
Einnahmen: Teererlös	2,498	60,–		„	149,88		
56150 Nm³ Synth. Gas kosten				RM	541,28	RM	630,48
1 Nm³ Synth. Gas kosten				RPf	0,96	RPf	1,12

bedient, bleibt es erspart, Großversuche durchzuführen, welche zumeist kostspielig und recht zeitraubend sind.

V. Wirtschaftlichkeit des Pintsch-Billebrand-Verfahrens:

Über das normale Wassergas, wie es in Hamburg als Beimischung zum Kohlengase hergestellt wird, hat C.Gerdes [3] eine Gaskostenzusammenstellung für eine Anlage aus 10 P.-H.-Generatoren und 16 Generatorgaserzeugern mit Urteergewinnung veröffentlicht. Hier soll zum Vergleich in ähnlicher Weise der Preis für ein Synthesegas mit dem Verhältnis $CO : H_2 = 1 : 2$ in einer Großanlage erzeugt, errechnet werden, jedoch unter Berücksichtigung der heutigen weit großzügigeren Ausgestaltung eines solchen Baues und der in einem Treibstoffwerk erzielbaren Materialkosten. Die wichtigen Daten einer solchen Großanlage unter Zugrundelegung normaler Braunkohlenbriketts (Zahlentafel 7) sind:

Synthesegasmenge	56 150 Nm^3/h
Brikettverbrauch	44 600 kg/h
Urteranfall	2 498 kg/h
Bedarf an Strom	45 kWh/t Brik.
Bedarf an Frischwasser	4 m^3/t Brik.
Bedarf an Speisewasser	0,7 m^3/t Brik.
Bedienung der Anlage	100 Mann/24 h

Zur Erzeugung dieser Synthesegasmenge sind 11 P.-H.-Generatoren und 12 Generatorgaserzeuger notwendig, wenn die Anlage auf eigenen Füßen stehen soll. Kann hingegen Kokgas mit untergefeuert werden, so braucht man weniger Schwachgasgeneratoren. Der Preis der betriebsfertigen Großanlage einschl. der Fördereinrichtungen, elektrischen Ausrüstung, Baulichkeiten und des Rückkühlwerkes beträgt RM 12.600.000,--. Unter Annahme der auf Zahlentafel 19 genannten Einzelpreise gelangt man zu der Kostenaufstellung. Nach Abzug des Teererlöses ergibt sich der Gaspreis. Es ist vertretbarerweise mit 8600 Betriebsstunden im Jahre gerechnet worden.

da die Anlage um 10 % überlastet werden kann.

Gleiche Rechnungsbasis gewählt, stellt sich das von C.Gerdes betrachtete Wassergas auf 1,10 Rpf/Nm³ bei RM 8,--/t Brikett. Es ist also teurer als das Synthesegas und somit erwiesen, daß mit zunehmendem Wasserstoffgehalt der Gaspreis niedriger wird. Begründet liegt diese Tatsache darin, daß bei höherer Dampfkonzentration im Wälzgase die Ausgangstemperatur am Vergasungsschacht sinkt und dadurch ein größeres Wärmegefälle im Generator ausgenutzt wird.

Im Zusammenhange hiermit muß auf einen Irrtum hingewiesen werden, den P.Dolch [16] begeht. Der Verfasser vergleicht die von C.Gerdes angegebenen Ausbeuten an normalem Wassergas mit den Ausbeuten an Synthesegas des Bubiag-Didier-Verfahrens und kommt dabei zu falschen Schlüssen. Wenn man für das erwähnte Brikett von 4771 kcal/kg Heizwert anhand der erzielten Ergebnisse des Synthesegasversuches vom August 1935 die entsprechenden Werte ausrechnet, so ergibt sich folgendes:

Teer-Ausbeute	4,8 %
Synthesegasausbeute	1280 Nm³/t Brik.
Brennstoffverbrauch i.Hillebrand-Generator	70,5 %
i.Generatorgaserzeuger	29,5 %

Folgt man den Überlegungen von P.Dolch, werden zur Heizgaserzeugung 0,295 (4771-0,048 · 9000) = 1280 kcal in Brikettform ohne Teer gebraucht und für die Erzeugung von 1 Nm³ Synthesegas mit 84,2 % (CO + H_2) somit 1280 : 1,280 = 1000 kcal an aufgegebenem Brennstoff ohne Teer. Hier errechnet P.Dolch eine über 33 % höher liegende Zahl. Es ist natürlich klar, daß demnach die in der Abhandlung des Verfassers gegebene Zusammenstellung Zahlentafel 9 ein vollkommen schiefes Bild gibt.

Eine P.-H.-Anlage, aus 11 Einheiten bestehend, ist zur Zeit im Bau. Mitte des Jahres 1941 dürfte sie inbetrieb kommen. Abb.8 zeigt eine perspektivische Zeichnung von ihr.

Bisher ist bei der P.-H.-Anlage nur immer von der Gewinnung des Urteeres gesprochen worden. Es ist ohne weiteres möglich, durch Einschalten der entsprechenden Apparate noch das Leichtöl und das Benzin aus dem Schwelgase auszuscheiden. Wenn auch damit die Synthesegasausbeute sinkt, wird unter den heutigen Verhältnissen, wo Leichtöl und Benzin sehr wertvoll sind, eine noch höhere Wirtschaftlichkeit der Anlage erzielt.

VI. Zusammenfassung.

Zunächst wird die Entwicklung des kontinuierlichen Wassergasprozesses mittels eines Umwälzstromes geschildert und dann speziell auf das Pintsch-Hillebrand-Verfahren und dessen besondere Eignung für die Bedürfnisse der chemischen Industrie eingegangen. Die Ergebnisse über die bisherigen Leistungsversuche in der Hamburger Anlage werden ergänzt und die Daten eines neuen Versuches über die Herstellung von Synthesegas für die Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Benzinsynthese bekannt gegeben. Auf Grund des sämtlichen Versuchsmaterials werden weiter die rechnerischen Zusammenhänge der kontinuierlichen Wassergaserzeugung erörtert. Damit wird zugleich gezeigt, wie anhand der laboratoriumsmäßigen Untersuchung des Brennstoffes alle wichtigen Daten für die Konstruktion und den Betrieb gewonnen werden können. Schließlich werden Betrachtungen über die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens angestellt.

Schrifttum

1.) Dr.H.Rosenthal, Einiges über Wassergas aus "Von den Kohlen und den Mineralölen", ein Jahrbuch für Chemie und Technik der Brennstoffe und Mineralöle, III.Bd., 1930, 220-222. Verlag Chemie G.m.b.H., Berlin W 10.

2.) Dipl.-Ing.F.Stief, Die kontinuierlich arbeitende Wassergasanlage, System Pintsch-Hillebrand, der Hamburger Gaswerke G.m.b.H. GWF 75 (1932) 581 - 586.

3.) Dr.-Ing.C.Gerdes, Die Erzeugung von Wassergas aus Braunkohle im Pintsch-Hillebrand-Generator, Braunkohle 34 (1935) 193 - 197, 216 - 219.

4.) Dipl.-Ing.H.Müller, Die Erzeugung von Wassergas aus Braunkohle im Pintsch-Hillebrand-Generator der Hamburger Gaswerke G.m.b.H. GWF 78 (1935) 431 - 436.

5.) Dipl.-Ing.F.Stief, Über die Wassergas- und Synthesegasherstellung aus Braunkohle, Torf und Steinkohle in der Pintsch-Hillebrand-Anlage der Hamburger Gaswerke. GWF 83 (1940) 1-6

6.) Prof.Dr.G.Keppeler, Synthesegas aus Torf. Die chemische Fabrik 12 (1939) 457 - 468.

7.) Dr.-Ing.P.Rosendahl, Die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Öl und Kohle 36 (1940) 340 - 342.

8.) Dr.-Ing.P.Dolch, Wassergas. Verlag Joh.Ambr.Barth, Leipzig (1936) 217 - 219.

9.) Dr.-Ing.P.Dolch, Die Wärmetönungen der Vergasungsreaktionen von Kohlenstoff. Feuerungstechnik 27 (1939) 109.

10.) Dr.-Ing.P.Dolch, Die chemischen Grundlagen der Synthesegaserzeugung, Feuerungstechnik 27 (1939) 1-5.

11.) Dr.-Ing.K.Neumann, Die Vorgänge im Gasgenerator auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, Mitteilungen über Forschungsarbeiten V.D.I. H.140

12.) Dr.-Ing.K.Neumann, Die Veränderlichkeit der Gasphase im Gasgenerator Z.V.D.I. 58 (1914) 1481-1484, 1501-1504.

13.) W-Reinders, Die Zusammensetzung des Wassergases bei niedrigen Temperaturen. Z.phys.Chemie 130 (1927) 405.

14.) Dr.H.Strache und Dr.H.Grau, Bestimmung der Entgasungswärmen von Kohlen im Kalorimeter. Brennstoff-Chemie 2 (1921) 99.

15.) Dr.-Ing.Dr.jur.B.Hilliger, Die Trocknung und Schwelung der Braunkohle durch Spülgas. Verlag v.Jul.Springer (1926) 65.

16.) Dr.-Ing.P.Dolch, Synthesegas aus Braunkohle, Grundsätzliches Brennstoff Chemie 20 (1939) 109.

Die bei der Rechnung benutzten Werte über mittlere spez. Wärmen sind entnommen: Handbuch der Brennstofftechnik von Heinrich Koppers A.-G. in Essen. Verlag W.Girardet,Essen (1928) 102.
Die Gasheizwerte sind entnommen: Gastafeln von Dr.-Ing. Horst Brückner, Karlsruhe. Verlag v.R.Oldenbourg München und Berlin 1937.

TITLE PAGE

3. Drawings for "Pintsch-Hillebrand" plant:

BGH 0250 Schnitt durch die PH Vg-Anlage.
Cross-section of the PH
Vg-plant.

Frame No. 1279

1279

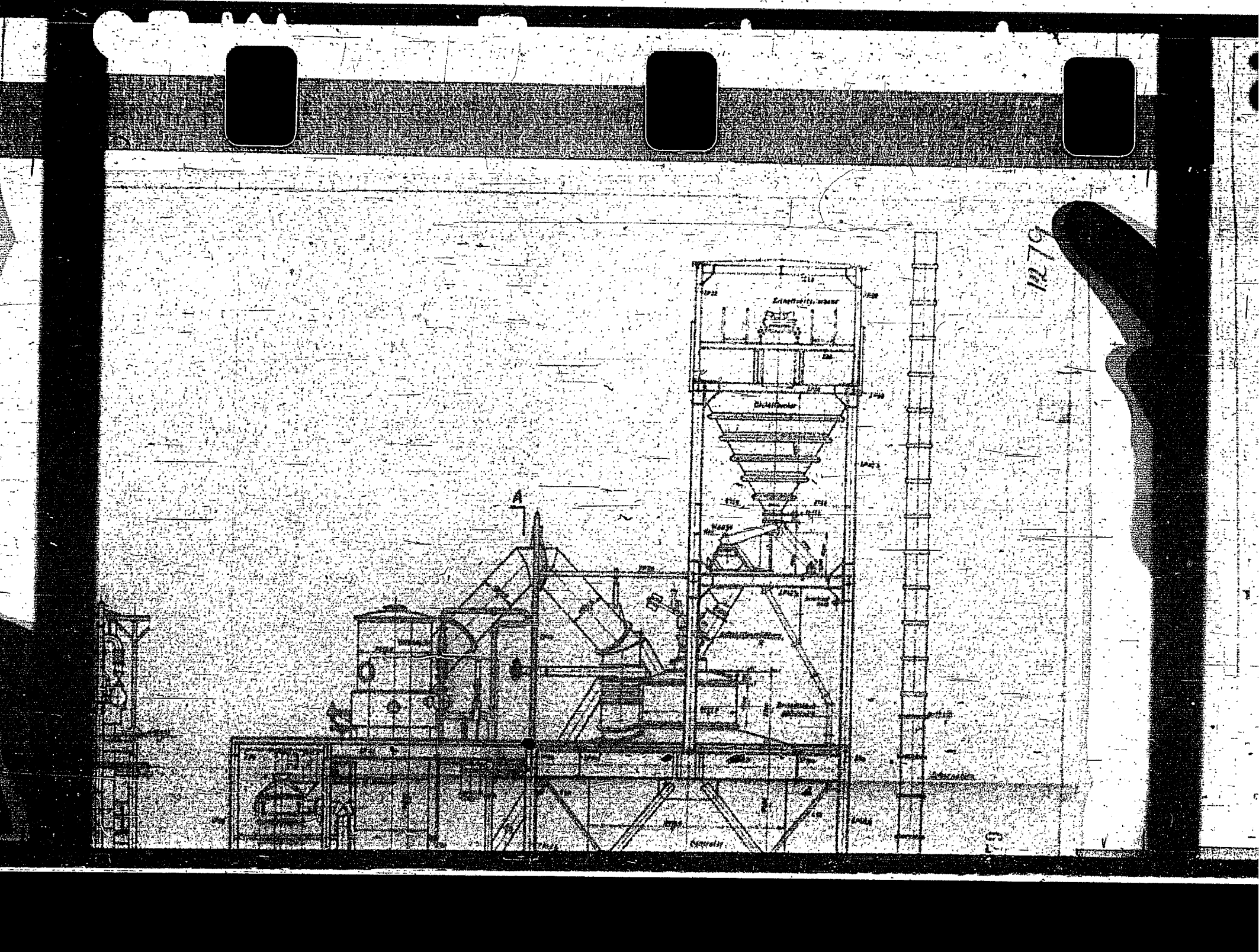
1279

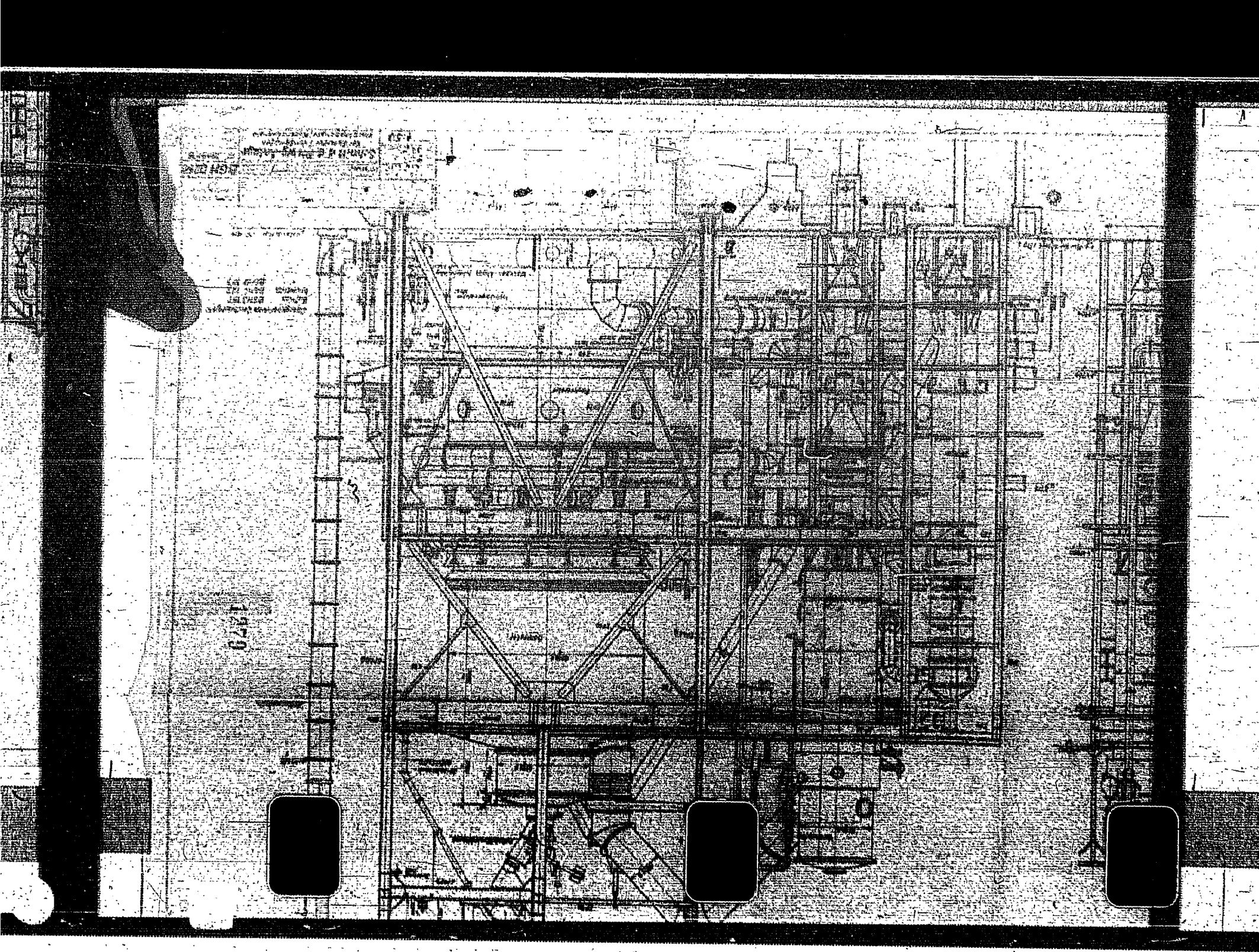
1979

1979

1979

24 ft 1 in

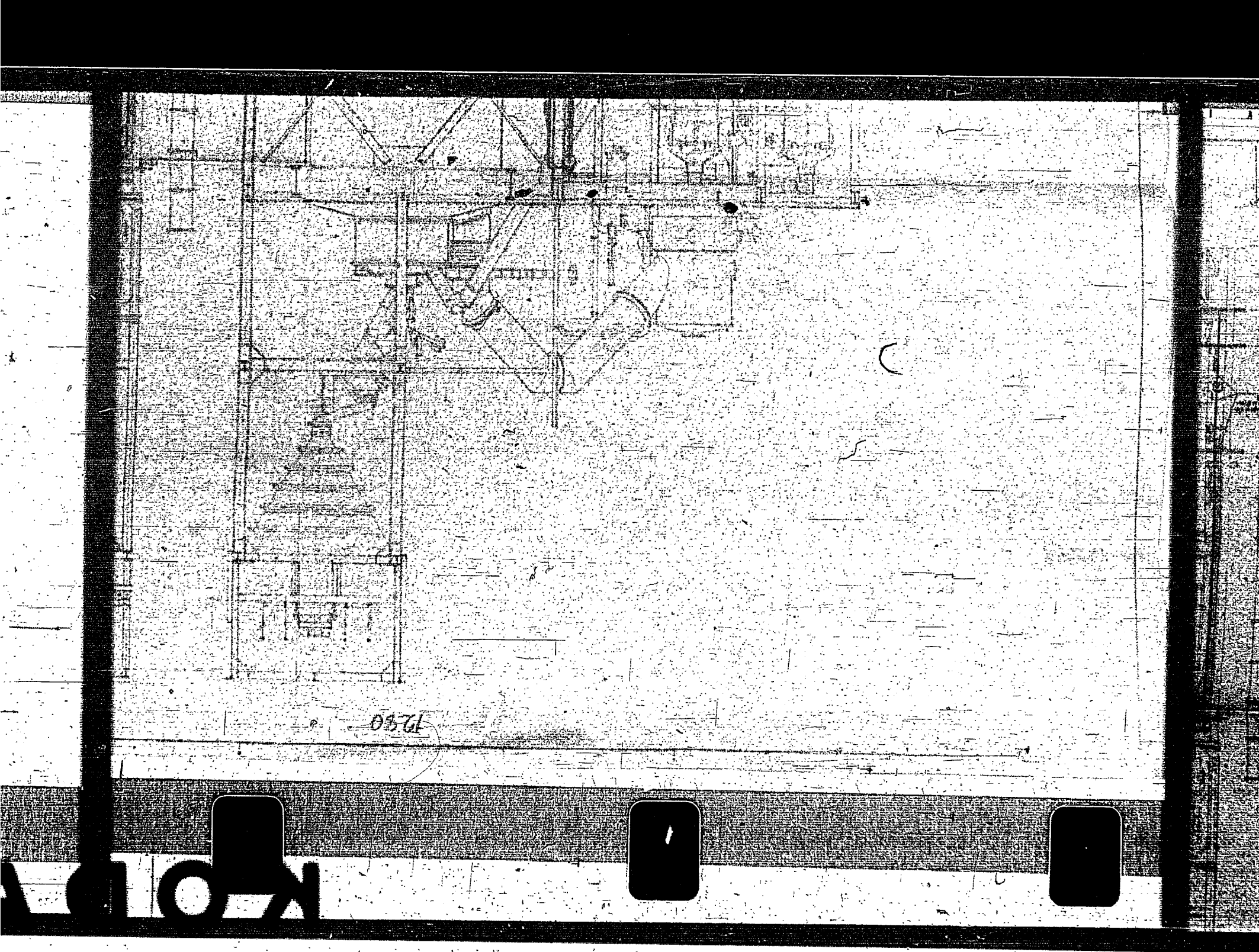


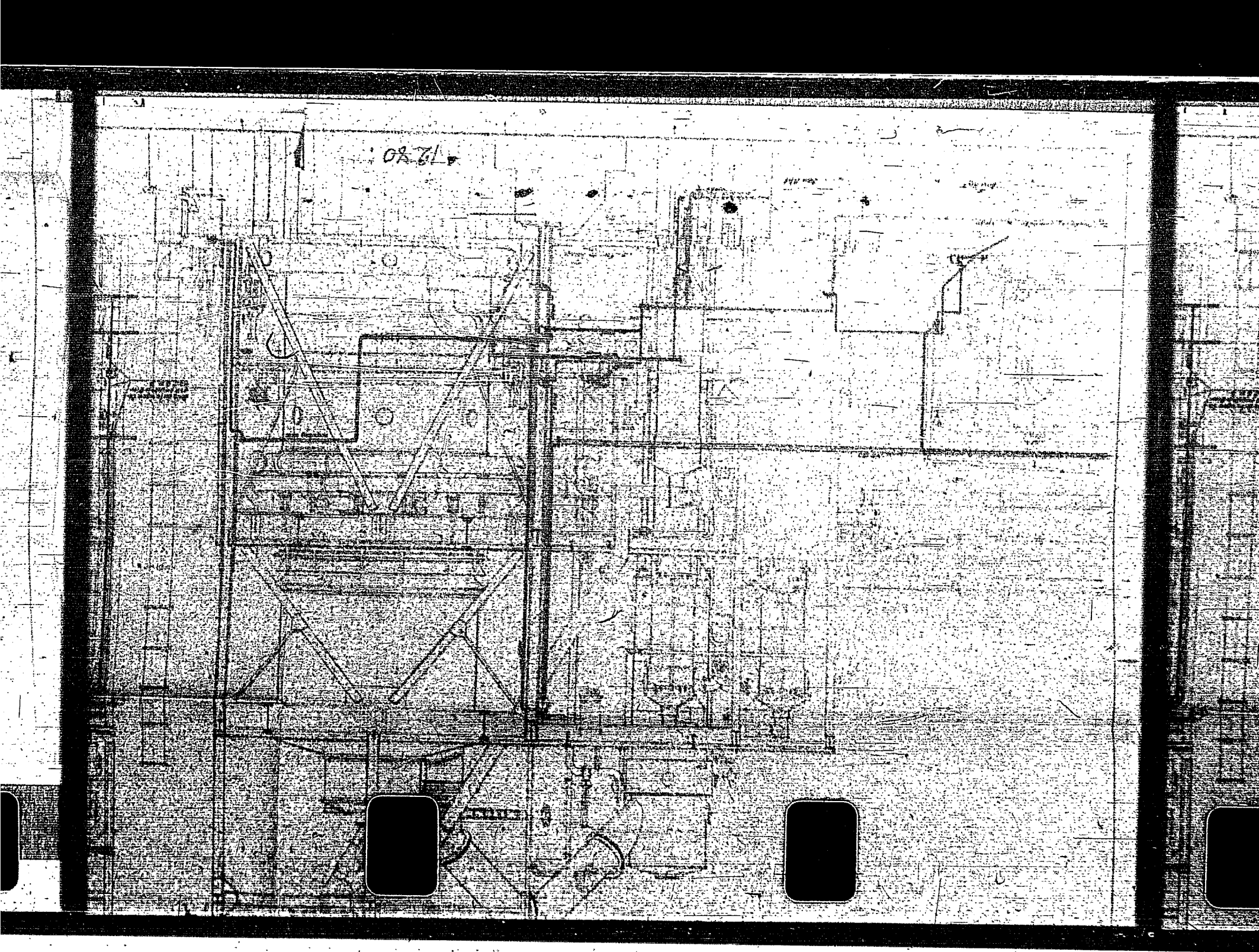


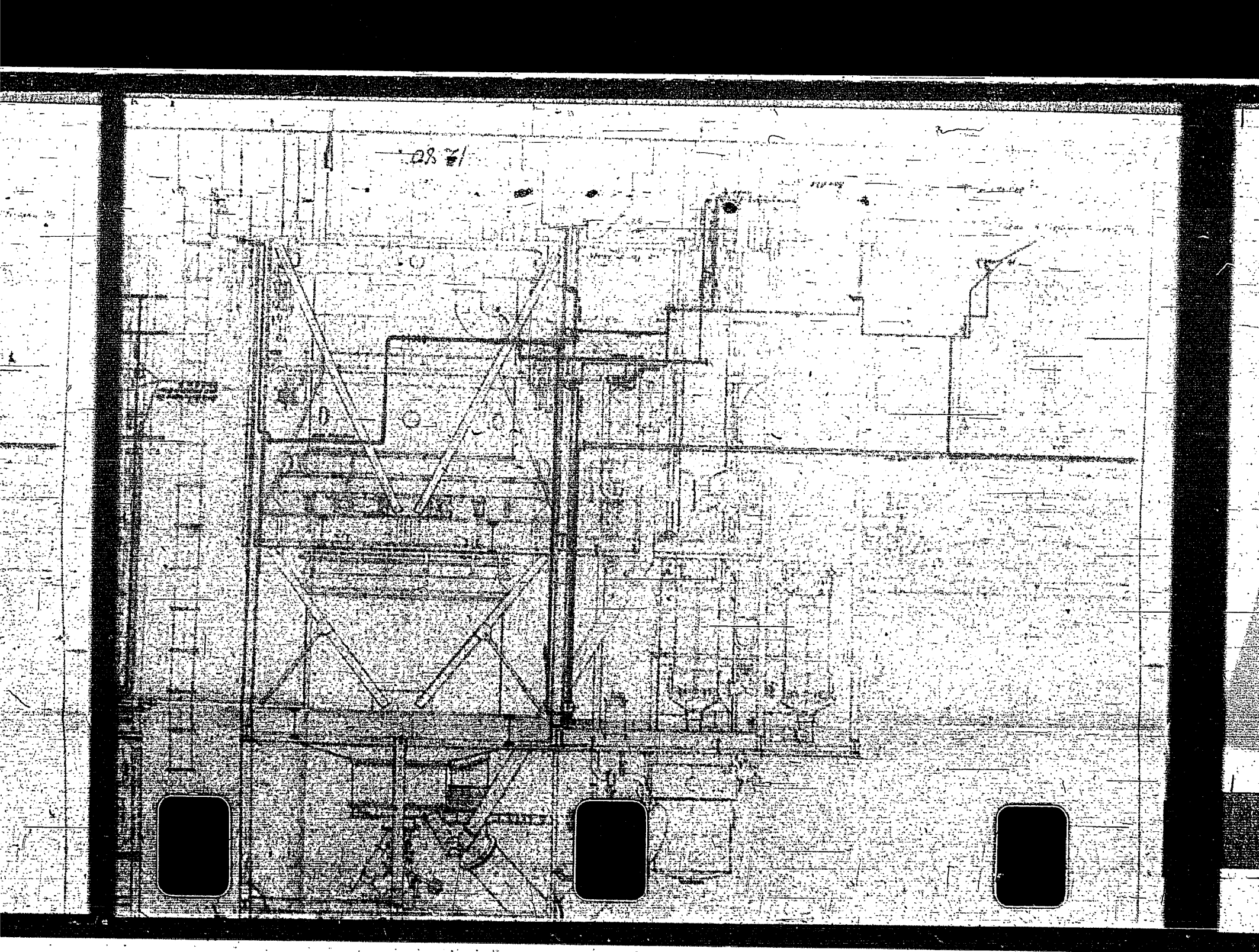
TITLE PAGE

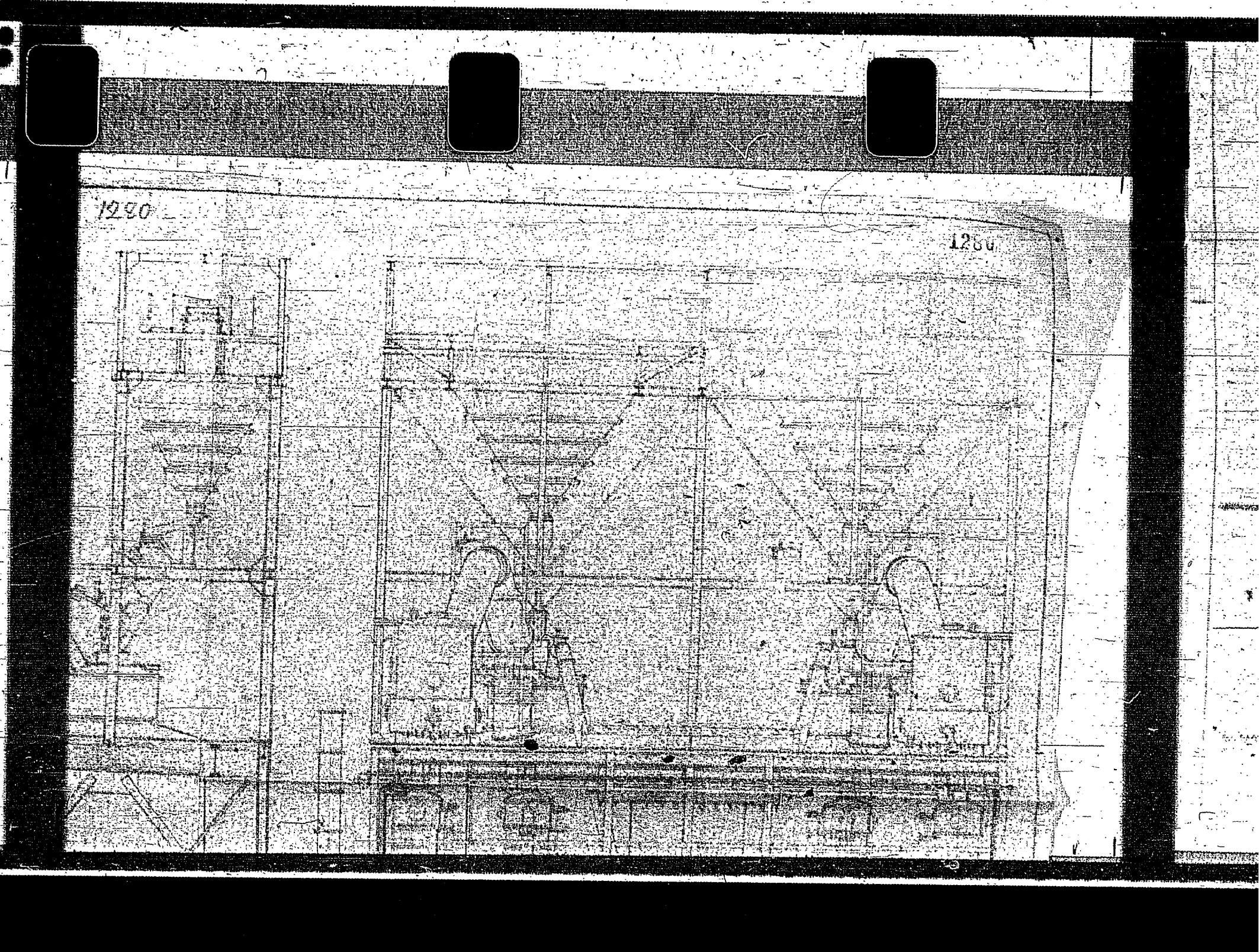
BGH-0358 P.H. Wassergas-Anlage.
P.H. Water gas plant.

Frame No. 1280








1290
1280

[redacted]

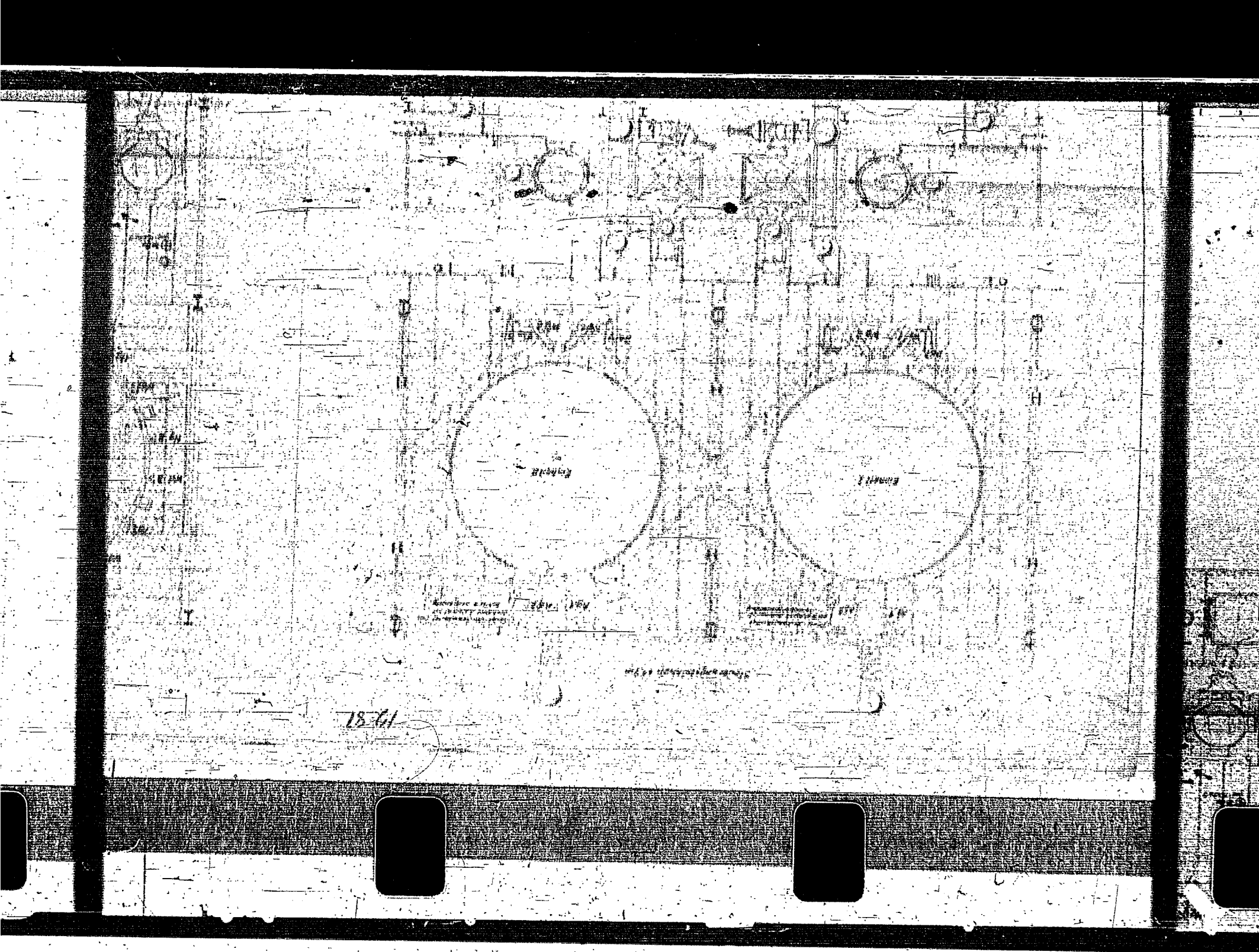
[redacted]

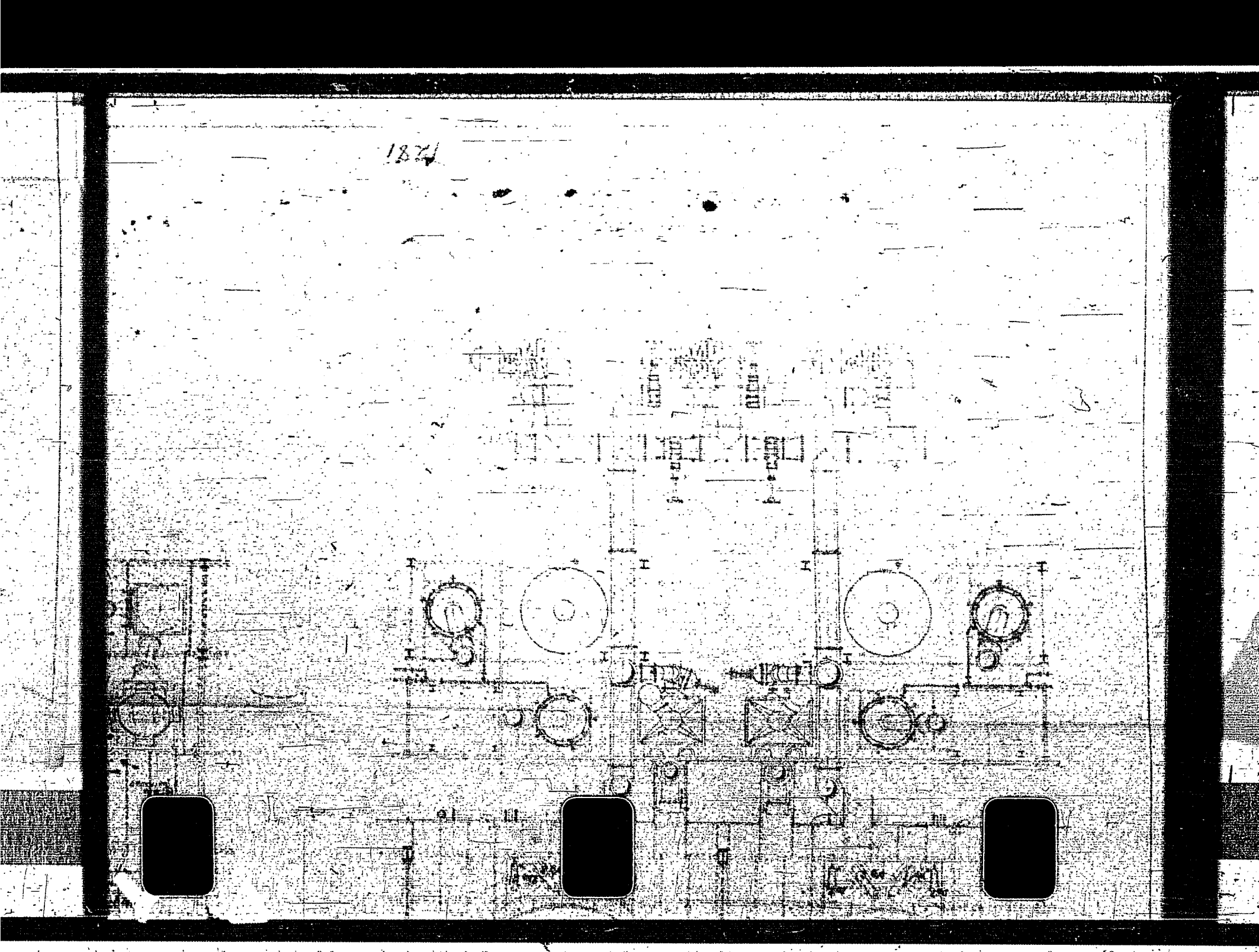
[redacted]

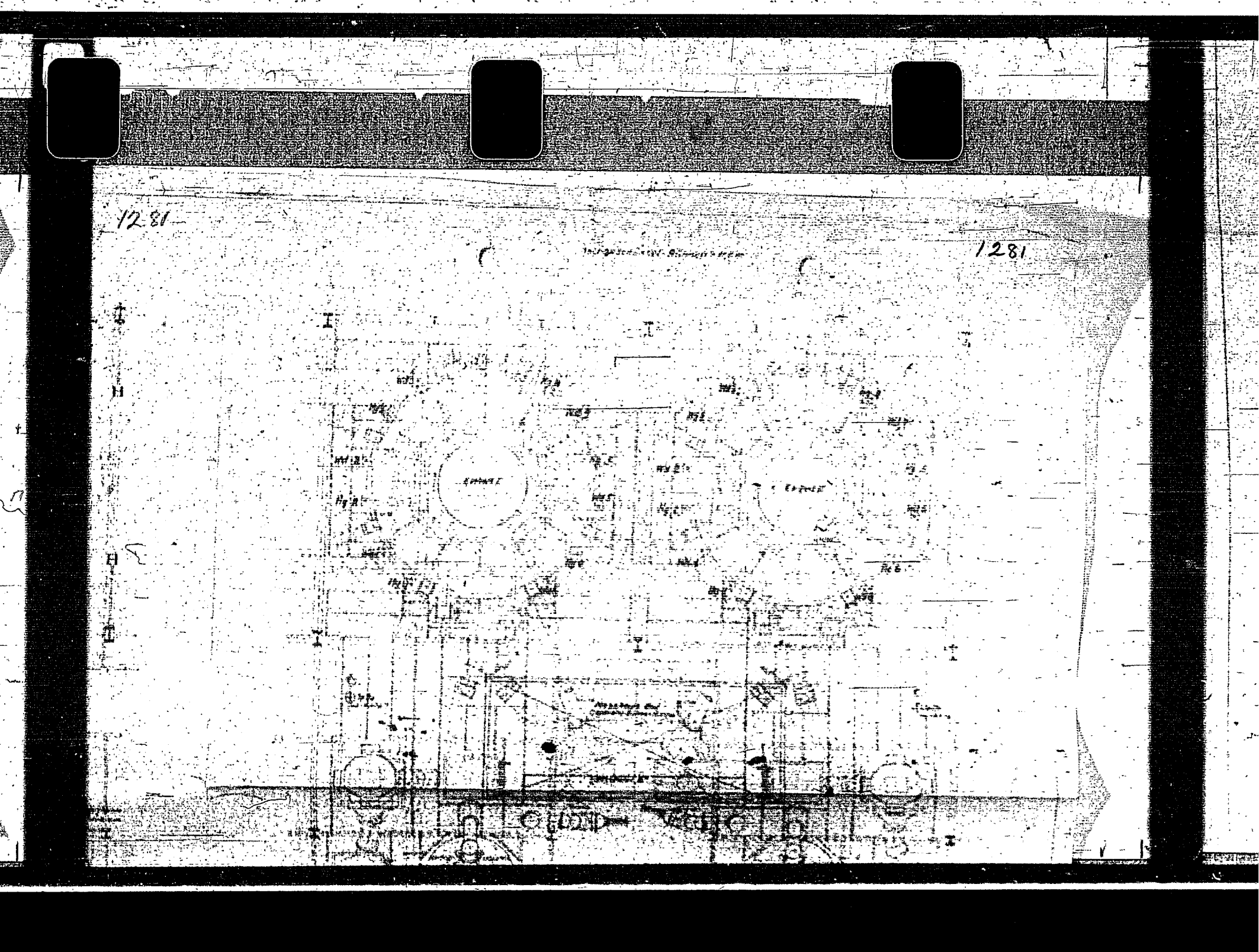
TITLE PAGE

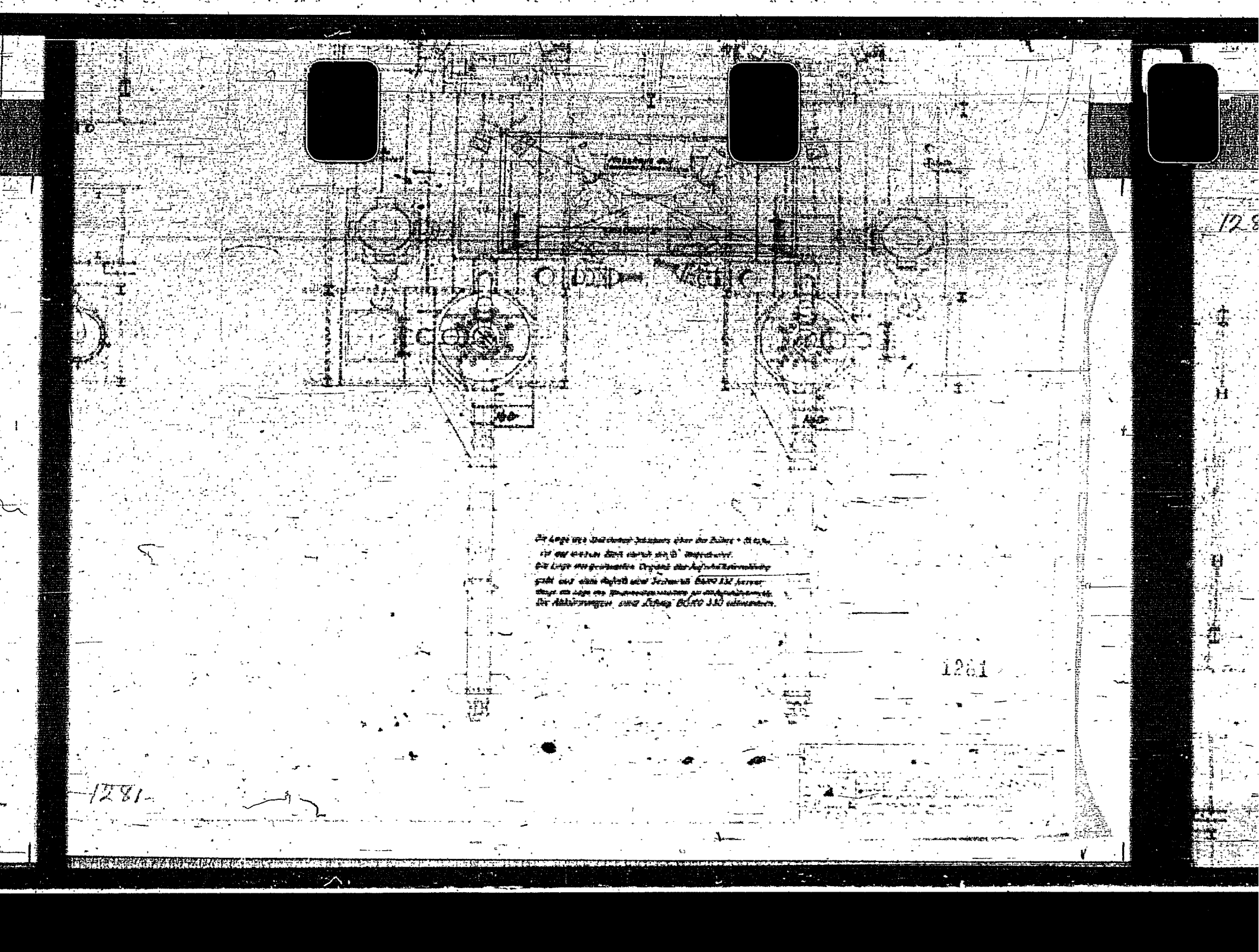
BGH 0533 (Title undiscernable)

Frame No. 1281






1281
1281



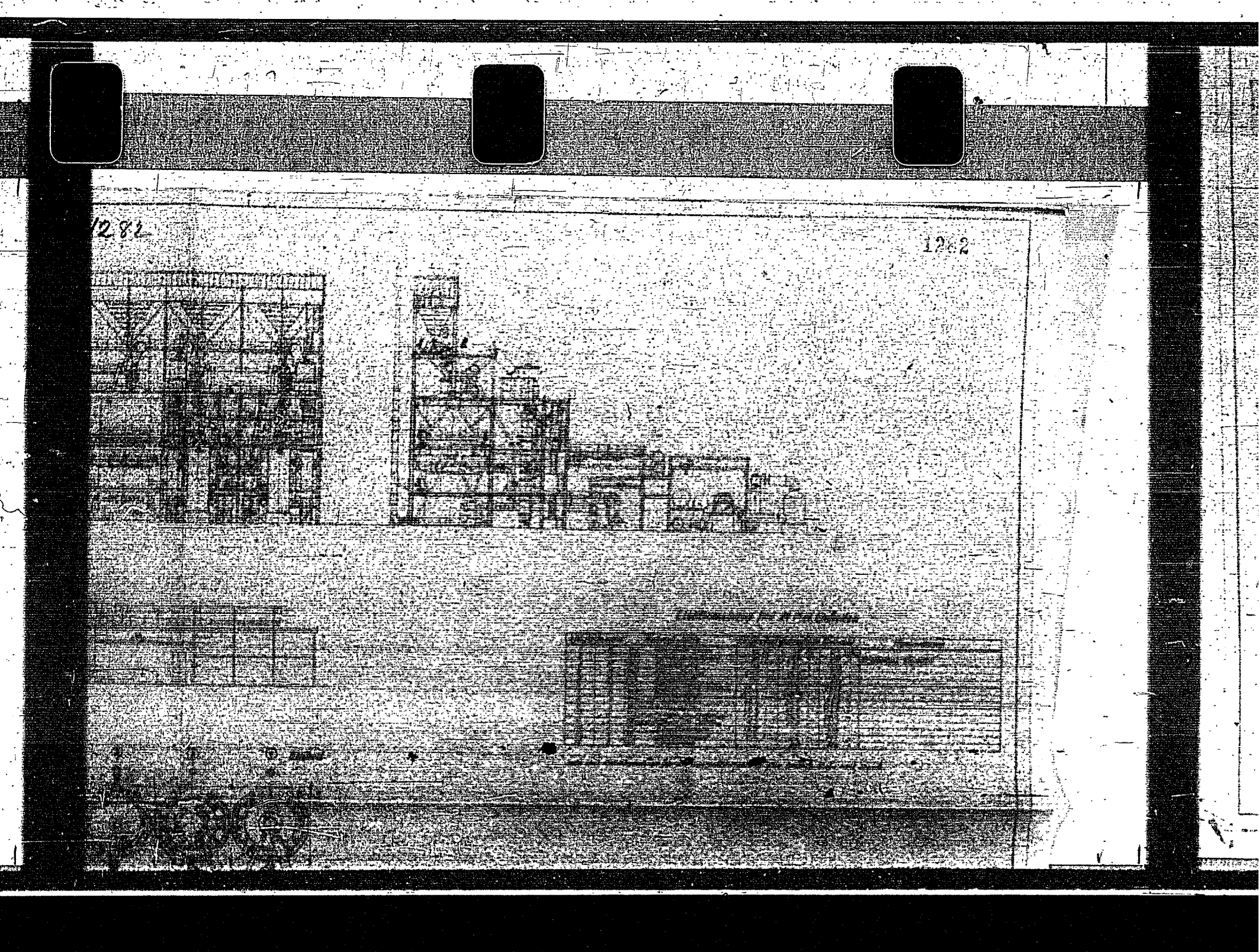
TITLE PAGE

BGHD 205 Elektromotoren in Bau 1 und Bau 7.
Electro motors in building 1 and building 7.

Frame No. 1282

1282

1282



[redacted]

[redacted]

[redacted]

A

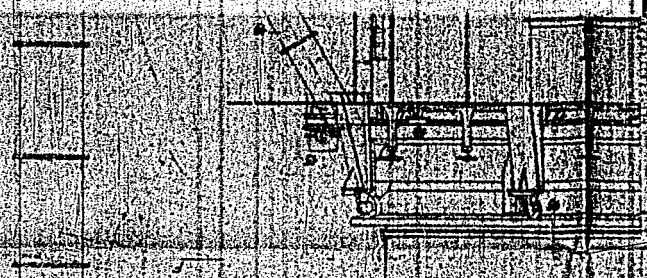
D

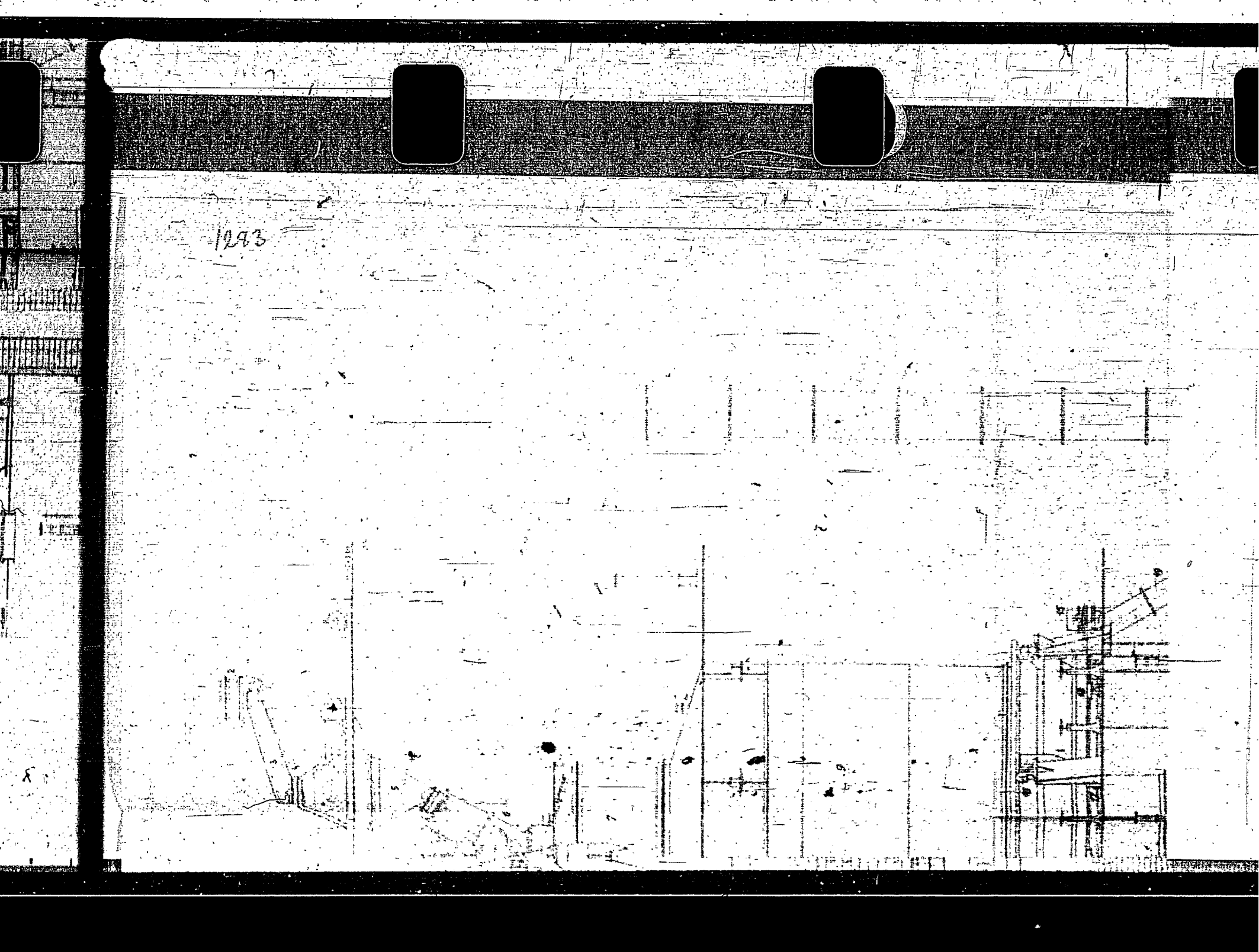
D

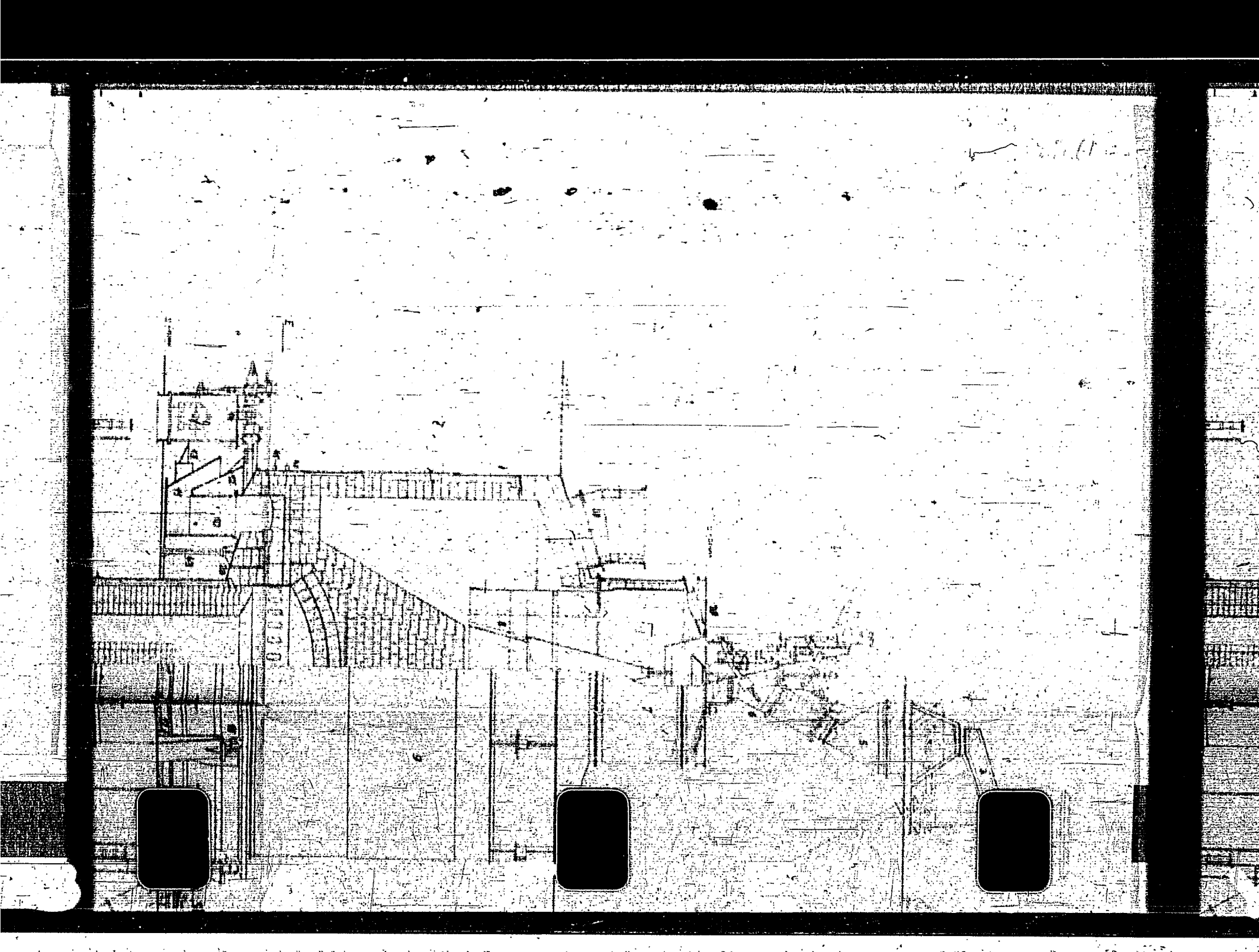
TITLE PAGE

BGH 0385 Generator und Regenerator (Längsschnitt).
Generator and regenerator (elevation view).

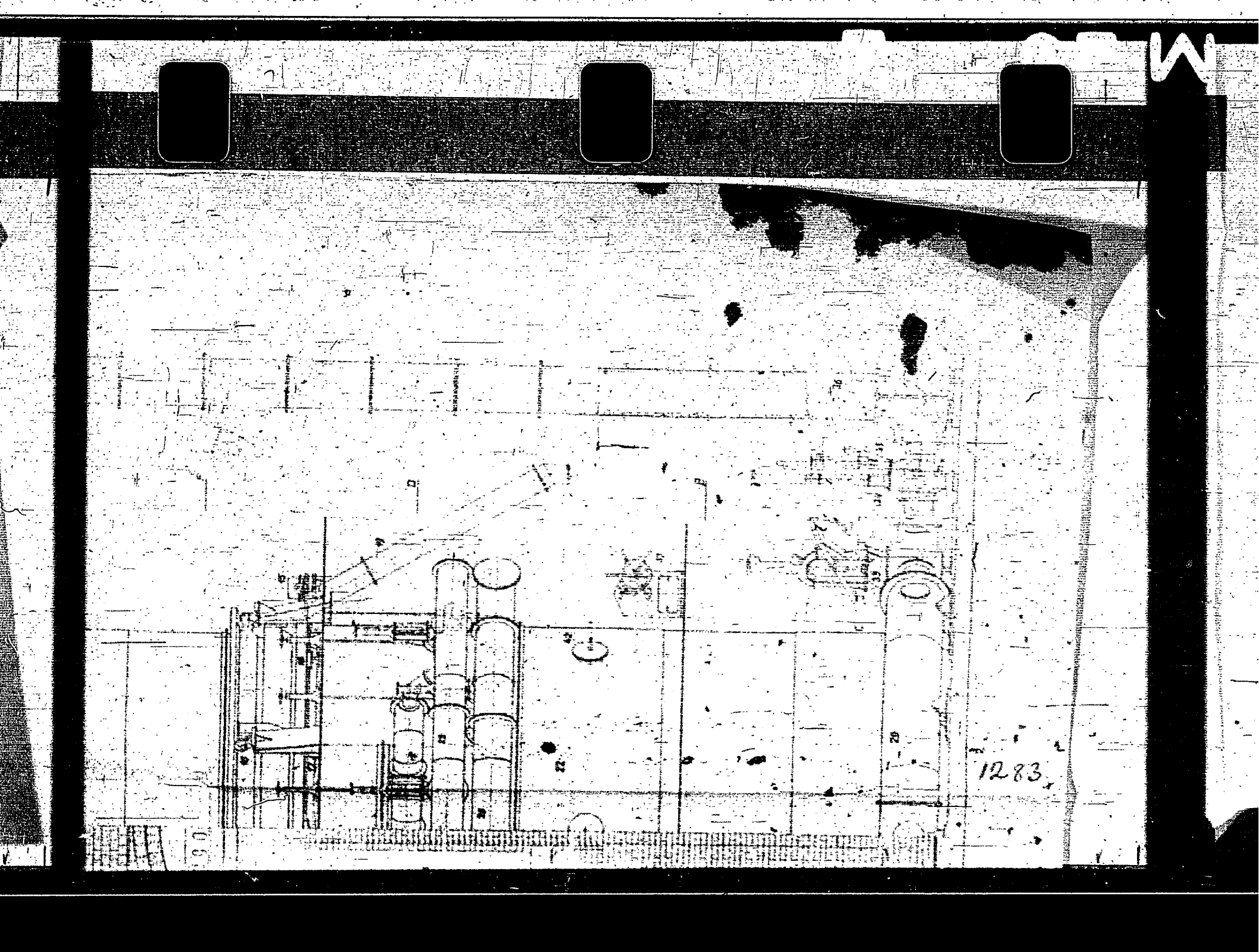
Frame No. 1283

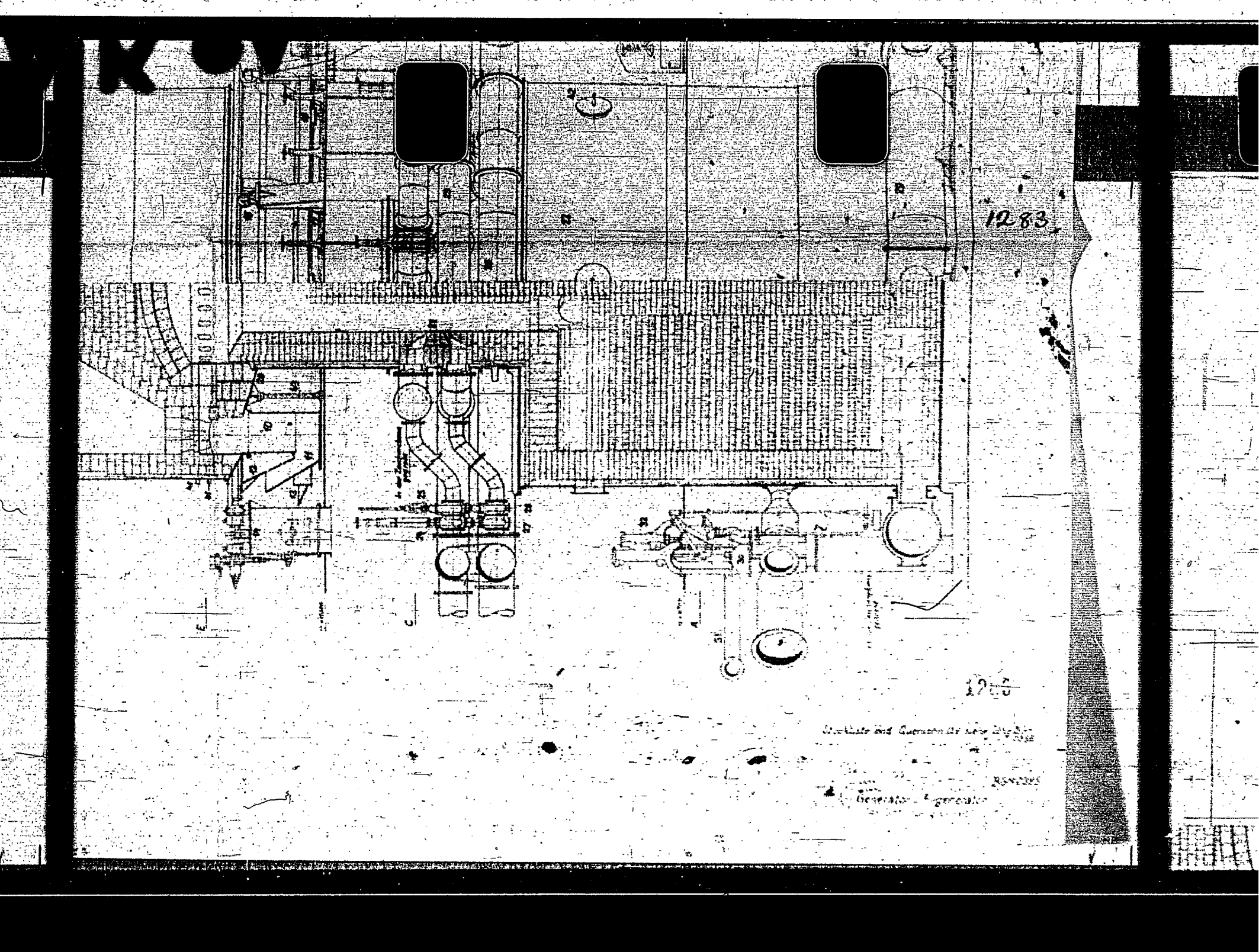






1283


1283

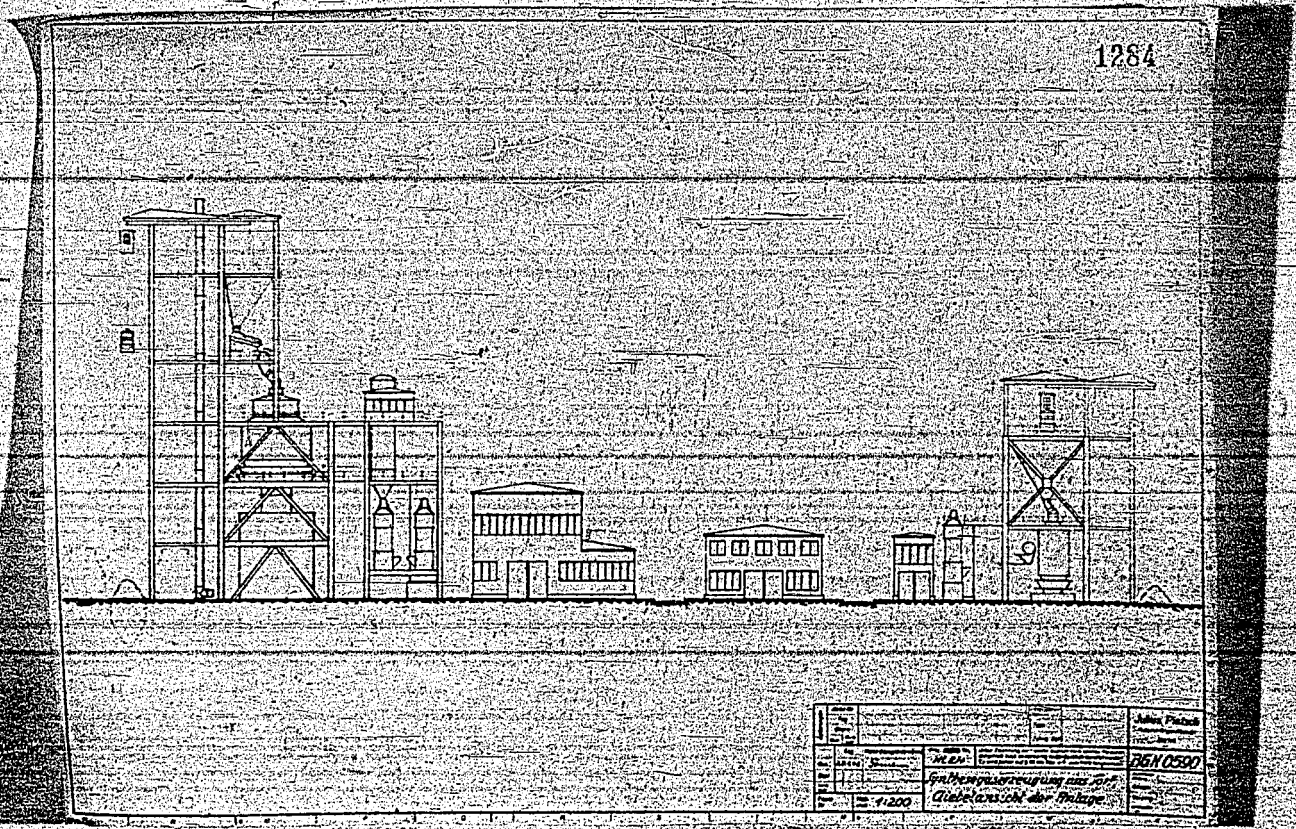

1283

TITLE PAGE

BGH 0590 Synthesegaserzeugung aus Torf. Giebelansicht der Anlage.

Synthesis gas production from peat. View of plant.

Frame No. 1284



	WIEN	Julius Pintsch
1:200	Gasbeleuchtungsanlage Hof Gitteransicht der Anlage	RGN 0590

TITLE PAGE

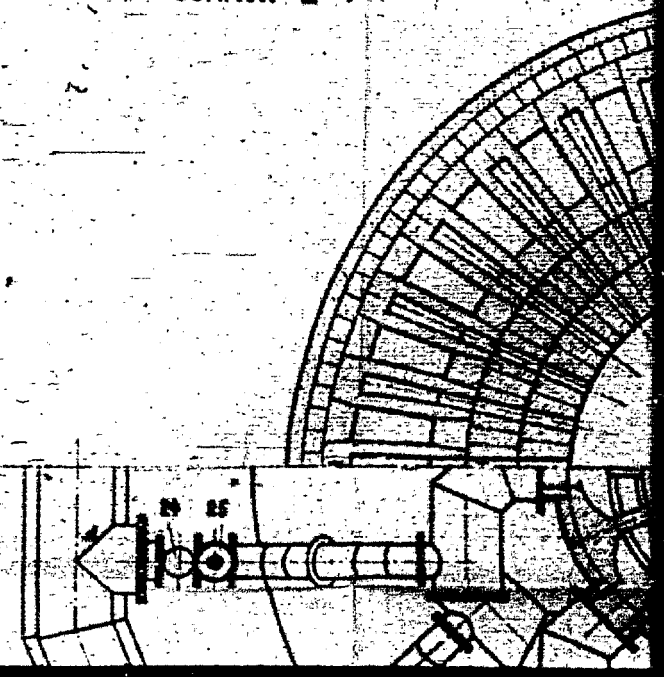
BGH 0386 Generator und Regenerator
(Grundriss).
Generator and regenerator
(plan view).

Frame No. 1285

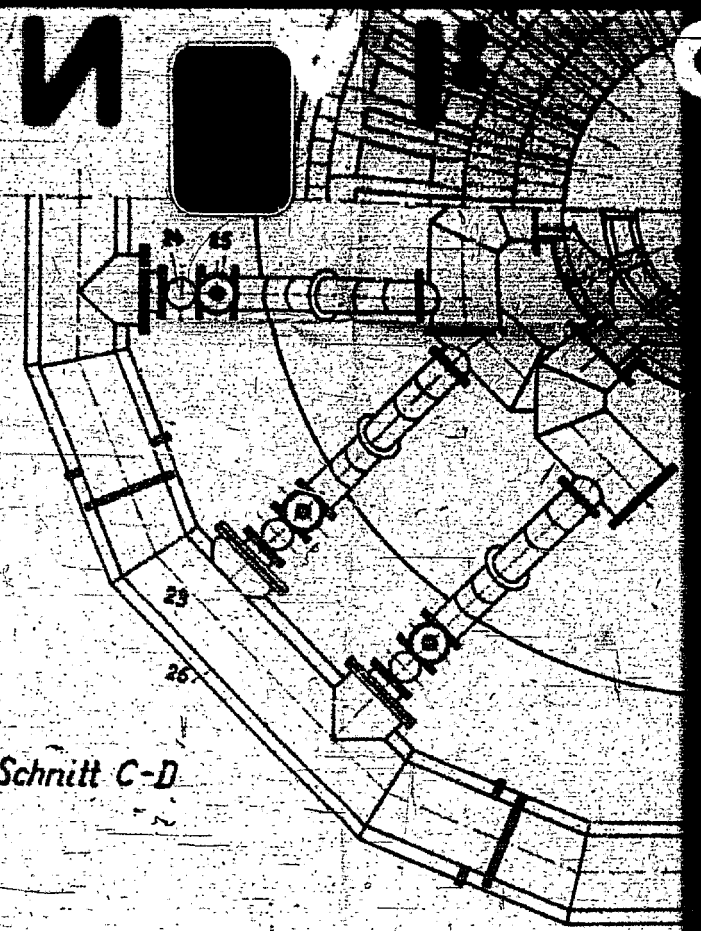
1285

1 Bunker
2 Notrost
3 Waage
4 Brikettstaub-Abführung
5 Kohlenschurre
6 Schüttvorrichtung
7 Schmelzschacht
8 Einhänge-Schmelzschacht
9 Generator
10 Tauchschürze
11 Aschenschüssel
12 Aschenschaufeltragkegel
13 Aschenrinne
14 Aschenschaufel-Antrieb
15 Aschenrinnen-Antrieb
16 Tragrolle für Aschenschaufeltragkegel
17 Tragrolle für Aschenrinne
18 Führungsrolle f. Aschenrinne
19 Aschenschurre
20 Innerer Generatorboden
21 Brenner
22 Regenerator
23 Heizgas-Ringleitung
24 Heizgas-Steuerschieber
25 Heizgas-Stellschieber
26 Wind-Ringleitung
27 Wind-Steuerschieber
28 Wind-Stellschieber
29 Wälzgas-Abgas-Ringleitung
30 Wälzgas-Steuerschieber

Schnitt E-F



20 Innerer Generatorboden
21 Brenner
22 Regenerator
23 Heizgas-Ringleitung
24 Heizgas-Steuerschieber
25 Heizgas-Stellschieber
26 Wind-Ringleitung
27 Wind-Steuerschieber
28 Wind-Stellschieber
29 Wälzgas-Abgas-Ringleitung
30 Wälzgas-Steuerschieber
31 Dampfleitung
32 Dampf-Steuerschieber
33 Abgas-Steuerschieber
34 Abgas-Sicherheitsschieber
35 Abgas-Stellschieber
36 Schornstein
37 Umsteuerungsautomat
38 Kleingas-Ausgang
39 Schwelgas-Ausgang
40 Meßstutzen
41 Schaustutzen
42 Meß- bezw. Schaustutzen
43 Unterstützungssäulen für Generatorboden
Niederhalterollen



Schnitt C-D

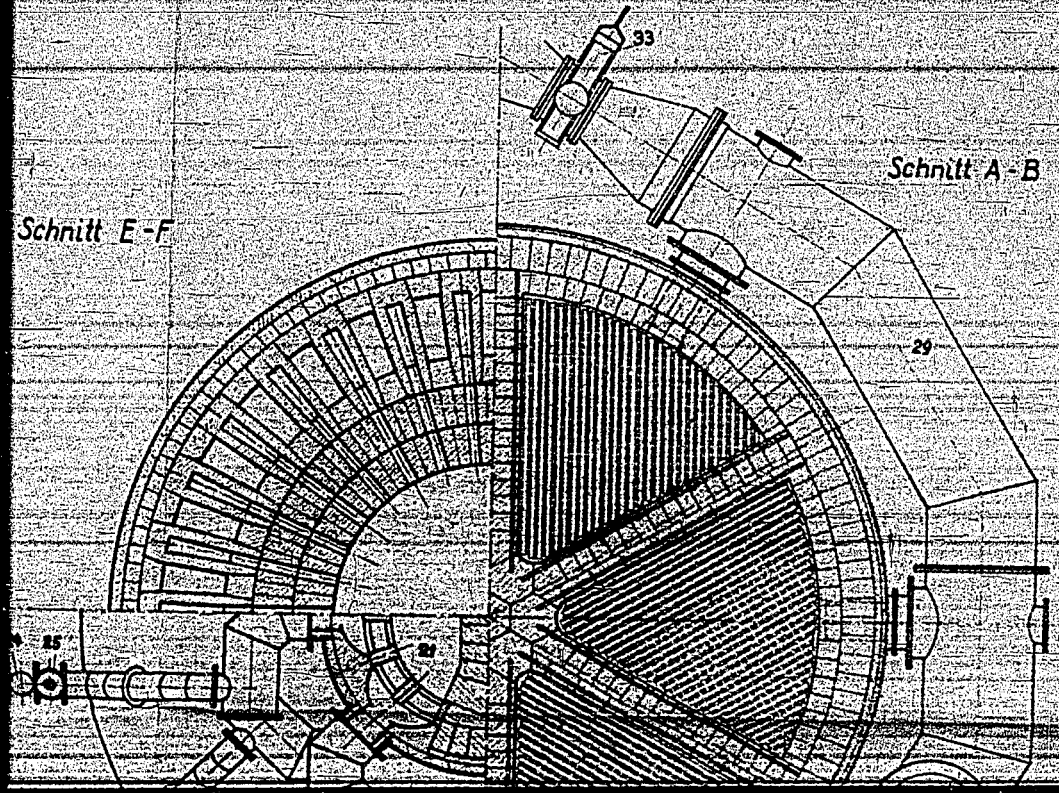
1285

1285

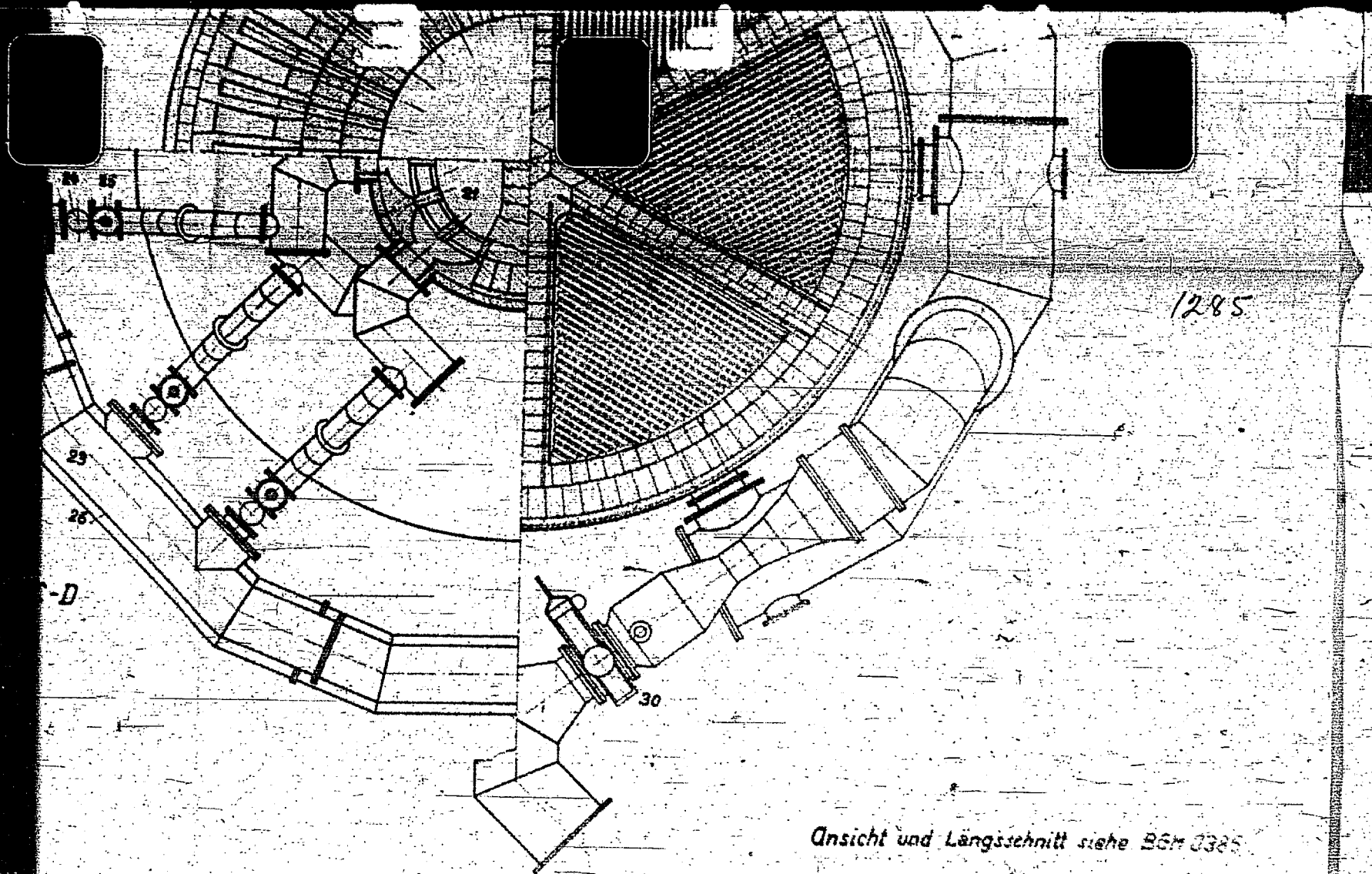
1285

Schnitt A - B

Schnitt E - F



1285



1285

Ansicht und Längsschnitt siehe BGM 3385

BGM 3380

Generator u. Regenerator

1285

1285

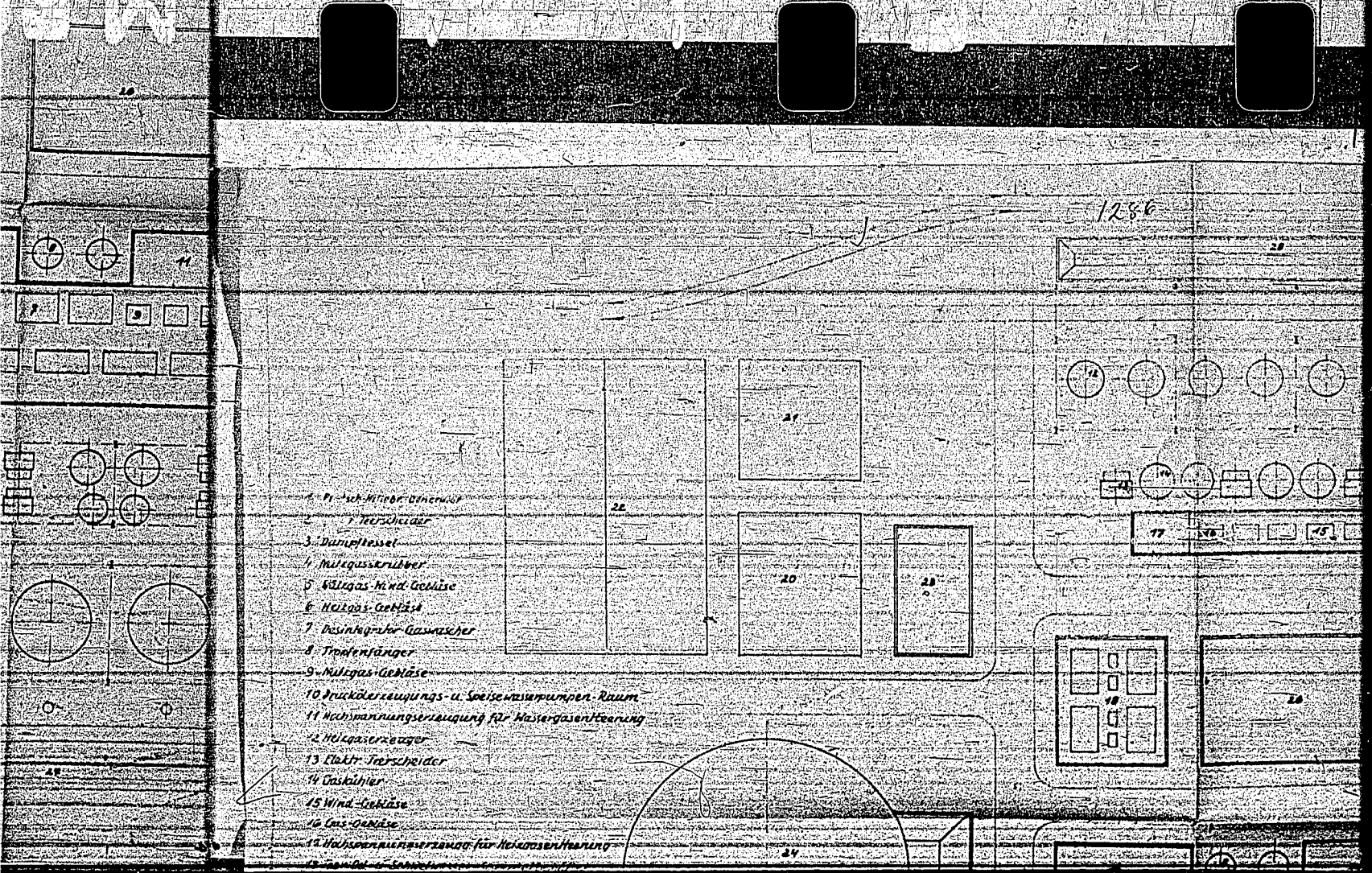
Schnitt E-

25

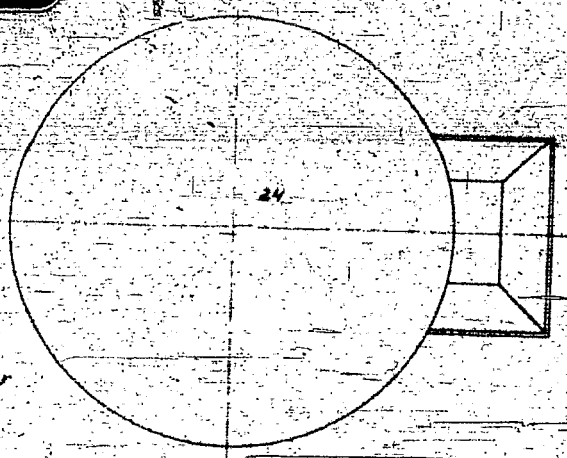
TITLE PAGE

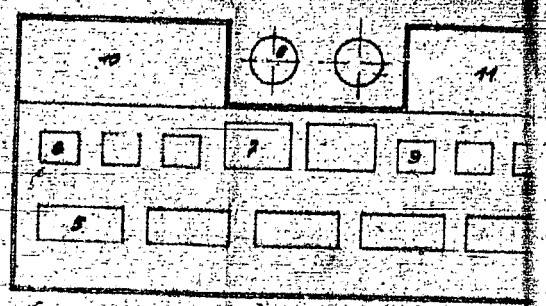
BGH 0589 Synthesegaserzeugung aus Torf.- Lageplan.
Synthesis gas production from peat. Ley-out.

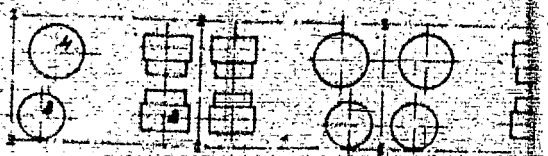
Frame No. 1286

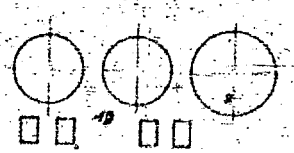

1286
1 Pumpen-Mischer-Kühler
2 Teerscheider
3 Dampfkessel
4 Naßgasskrubber
5 Naßgas-Wind-Gebläse
6 Heißgas-Gebläse
7 Desinfektor-Gaswascher
8 Tropfenfänger
9 Naßgas-Gebläse
10 Druckerzeugungs- u. Speisewasserpumpen-Raum
11 Hochspannungserzeugung für Wassergasentteerung
12 Heißgaserzeuger
13 Elektr. Teerscheider
14 Oaskühler
15 Wind-Gebläse
16 Gas-Gebläse
17 Hochspannungserzeugung für Heißgasentteerung
18 Kondens- u. Schmutzwasser-Pumpen
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34

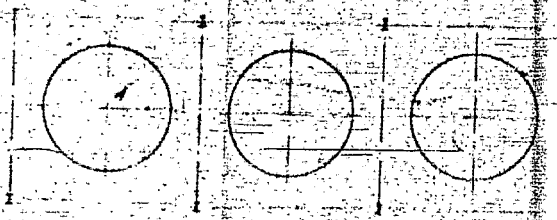
7 Elektrischer Gaswärmer
8 Brausenfänger
9 Heizgas-Gebläse
10 Druckluferzeugungs- u. Speisewasserpumpe
11 Hochspannungserzeugung für Wassergas
12 Heizgaserzeuger
13 Elektr. Teerscheider
14 Gaskühler
15 Wind-Gebläse
16 Gas-Gebläse
17 Hochspannungserzeuger für Heizgasentteerung
18 Teer-Öl- u. Schwefelwasser-Sammelbehälter
19 Teer- u. Oel-Verladestation
20 Rückkühlwerk für Skrubberwasser
21 Rückkühlwerk für Gaskühlerwasser
22 Klärbecken für Skrubberwasser
23 Pumpstation für Skrubber- u. Gaskühlerwasser
24 Gasbehälter für Heizgas (5000 cbm)
25 Gasbehälter für Synthesegas (7000 cbm)
26 Werkstatt-, Büro- u. Gefolgschaftsräume
27 Tiefbunker für P.-H.-Anlage
28 Reformer für Heizgasanlage

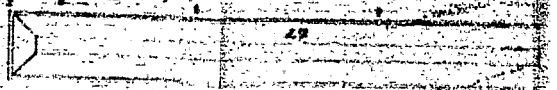












1286

[redacted]

[redacted]

[redacted]

TITLE PAGE

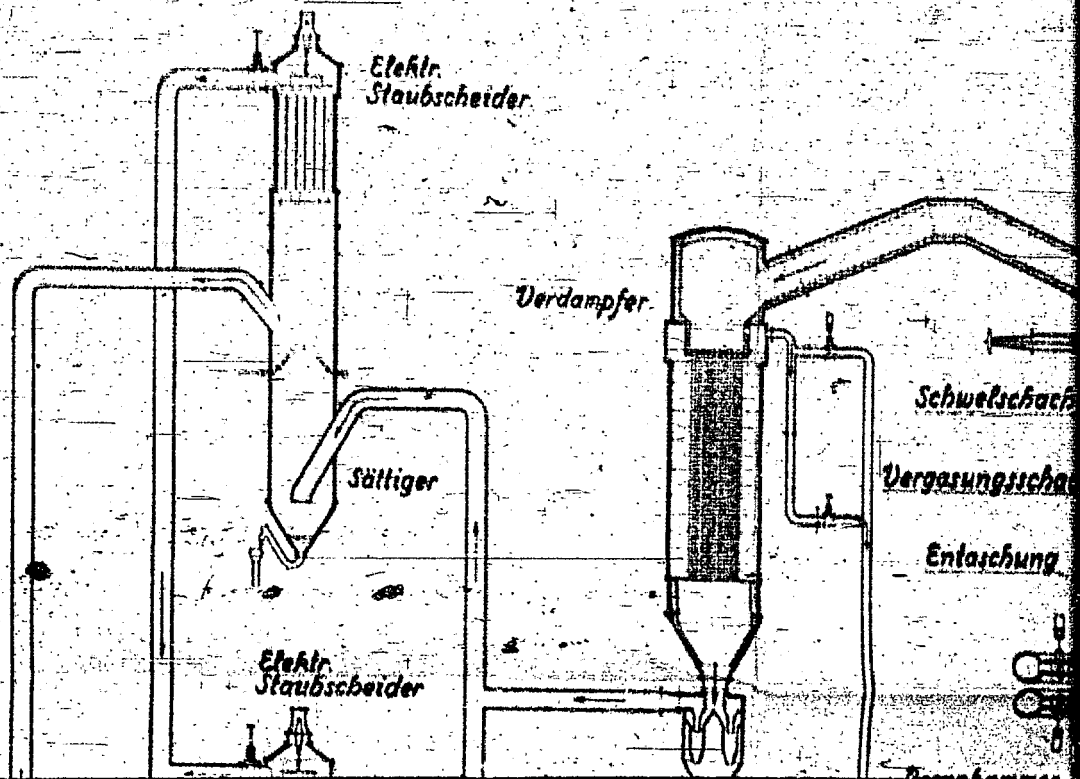
BGH 0418 Schema der Pintsch-Hillebrand Wassergasanlage.
Diagram of the Pintsch-Hillebrand water gas plant.

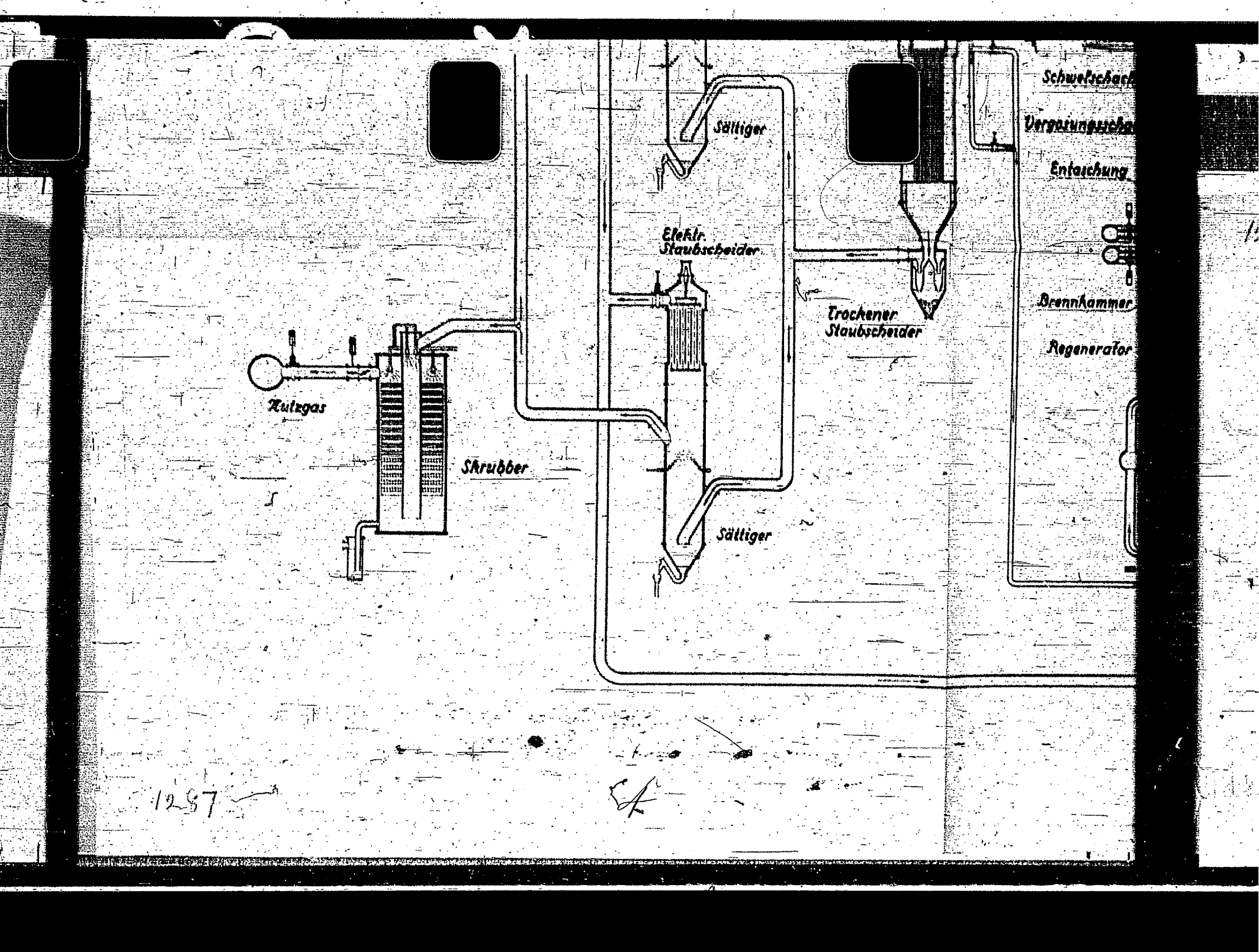
Frame No. 1287

Verfahren
Schwefelkohle
Urteerwasser
Gaserzeuger
Ofen

1287

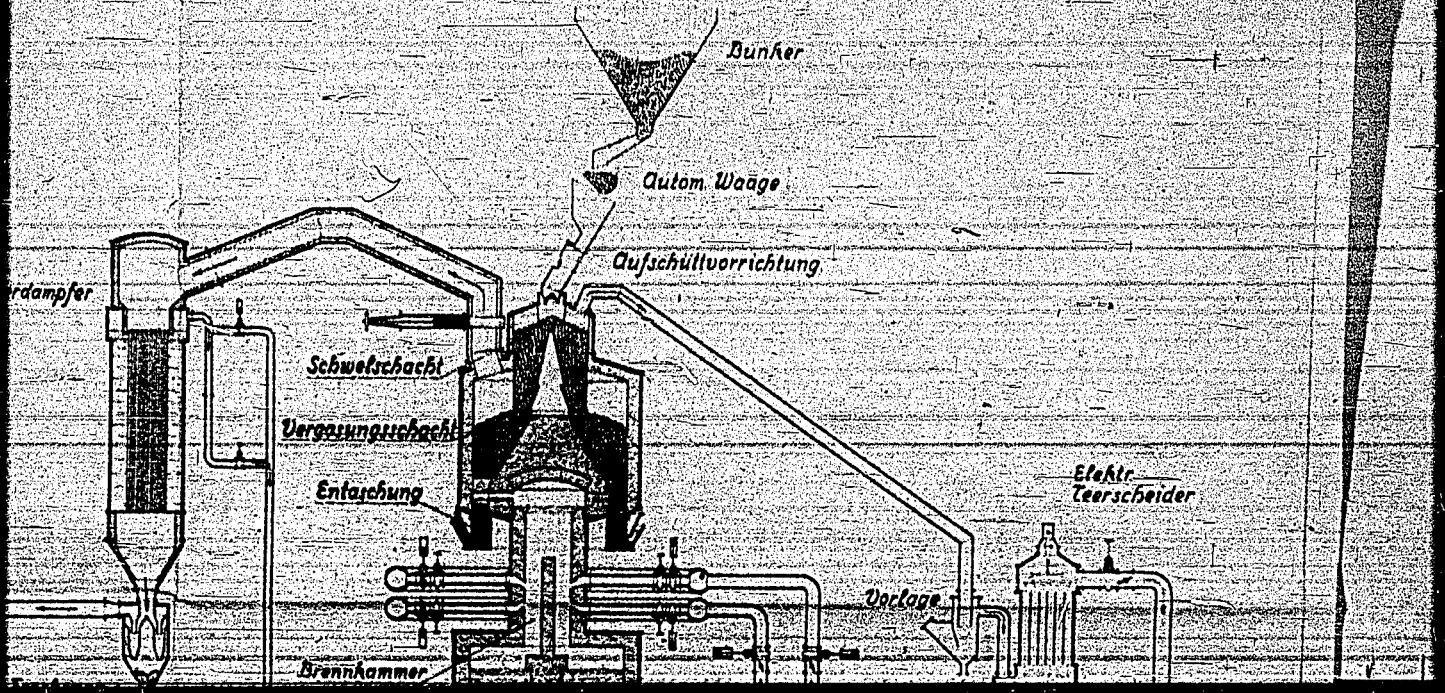
Pintsch-Hillebrand-Verfahren

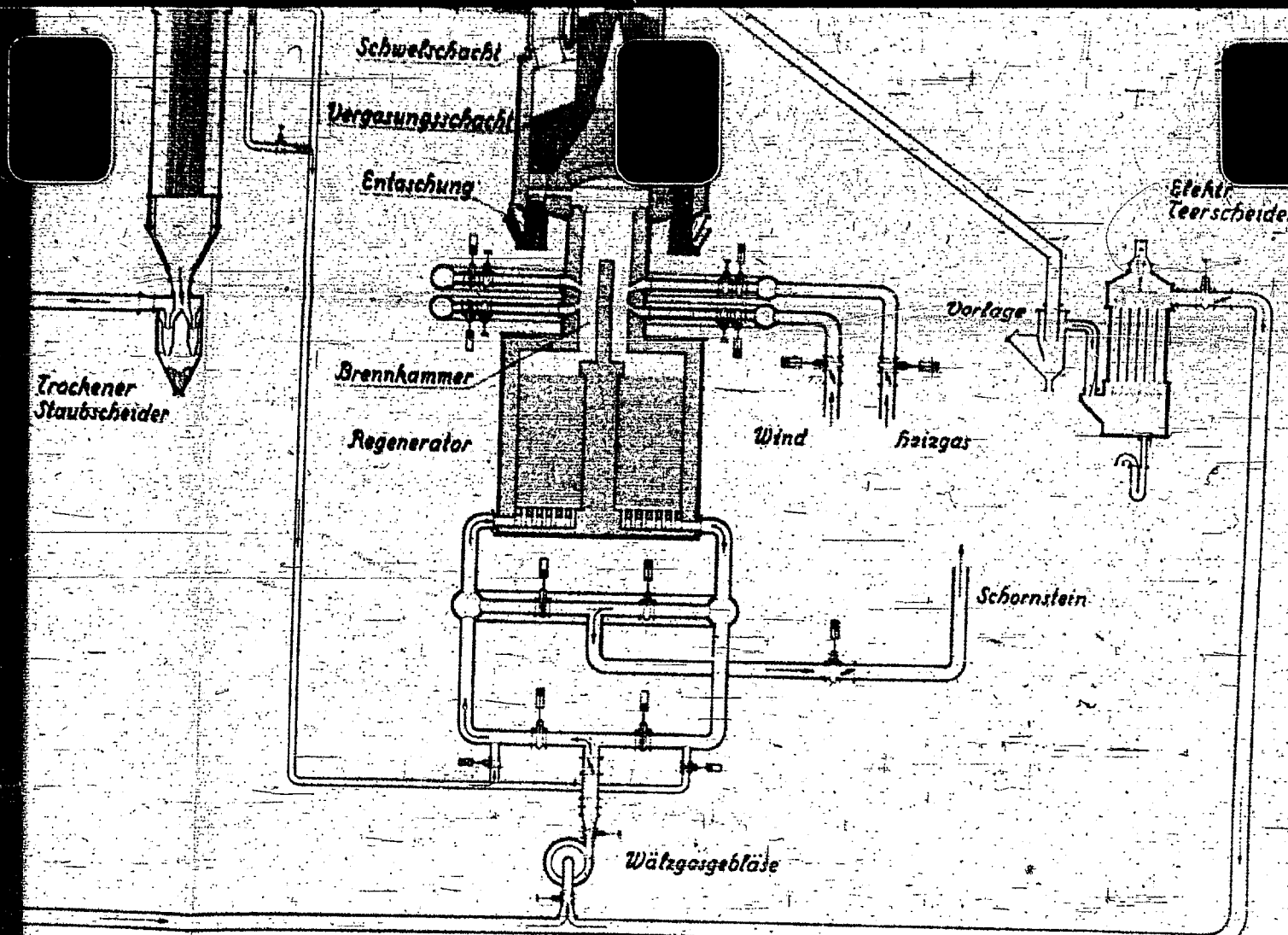



Sättiger
Elektr. Staubscheider
Trockener Staubscheider
Schwefelschach
Vergasungsschac
Entaschung
Brennkammer
Regenerator
Rutzgas
Skrubber
Sättiger

1257

...h - Hillebrand - Verfahren.





1287

5&H 0412

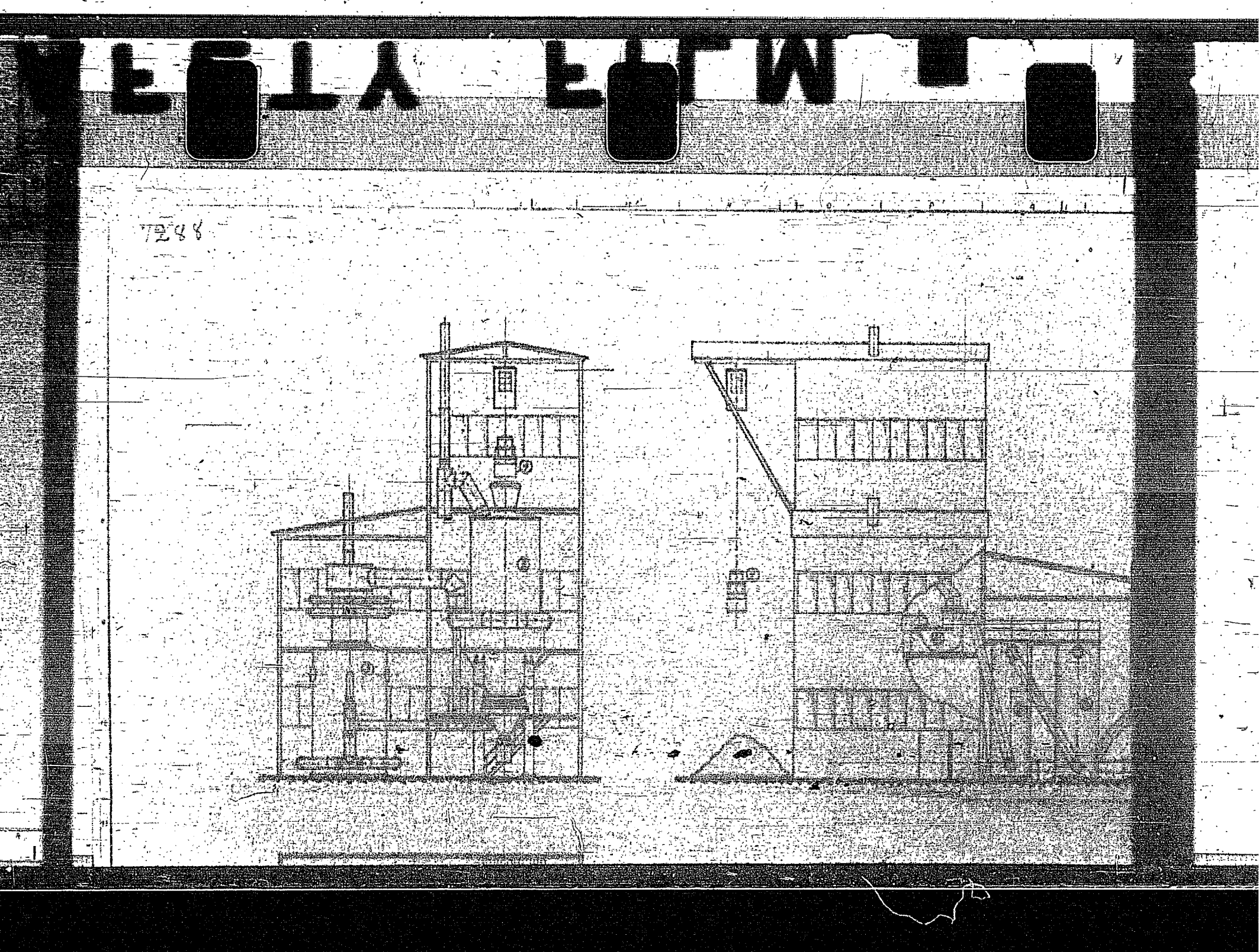
Schema der Pintsch-Hille-brand Wassergasanlage

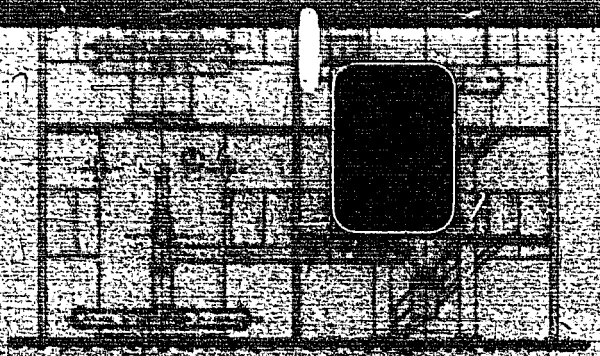
TITLE PAGE

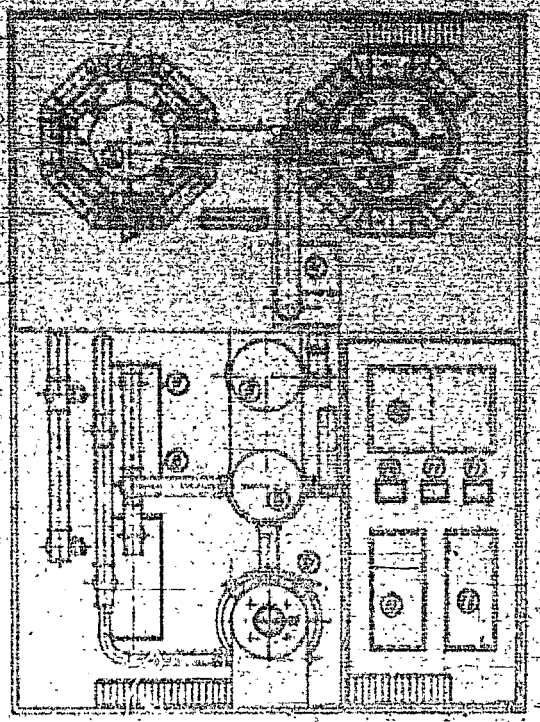
BGH 0630 Torfschwelanlage mit Couper-beheizung.

Plant for the low-temperature carbonization of peat with Couper heating system.

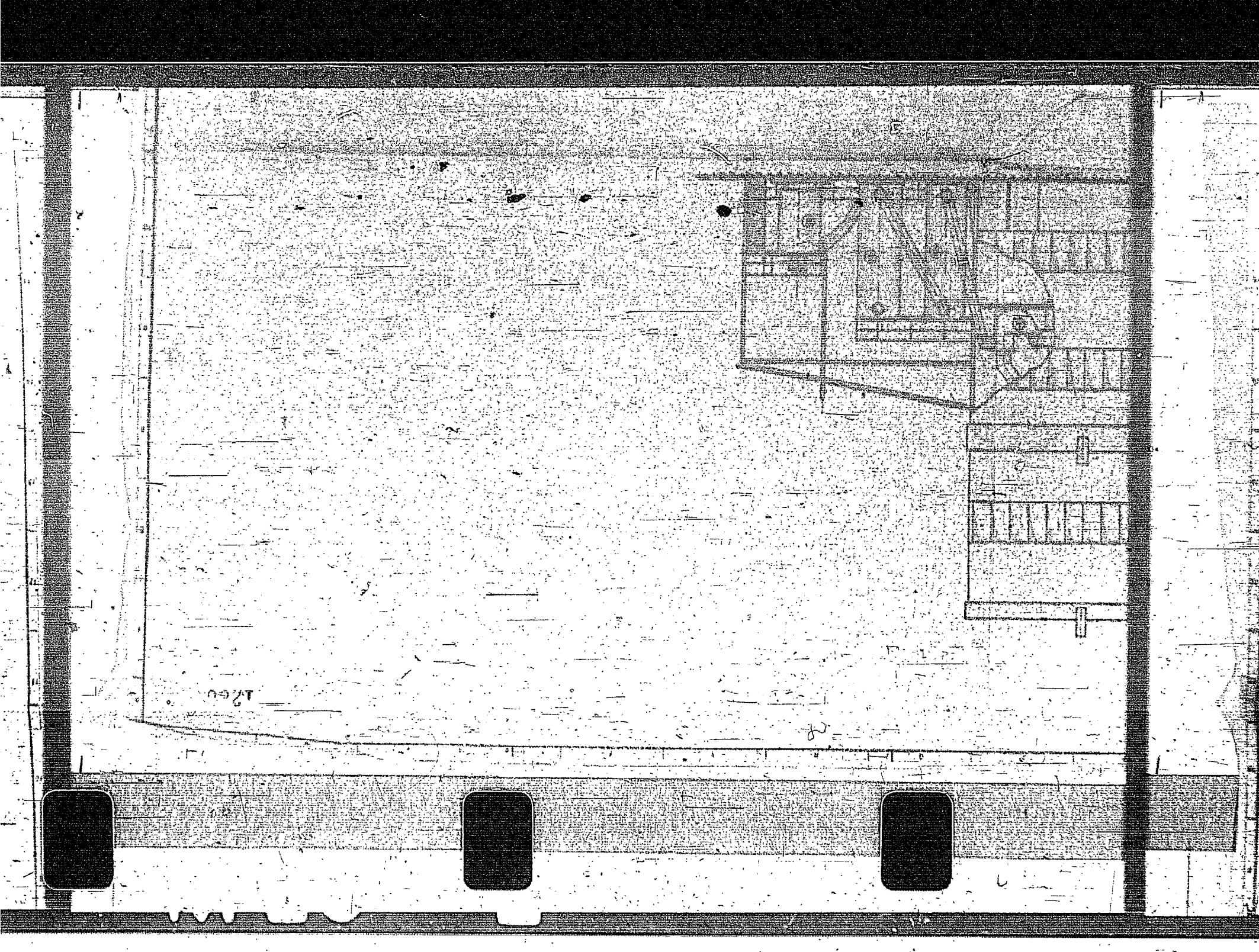
Frame No. 1288

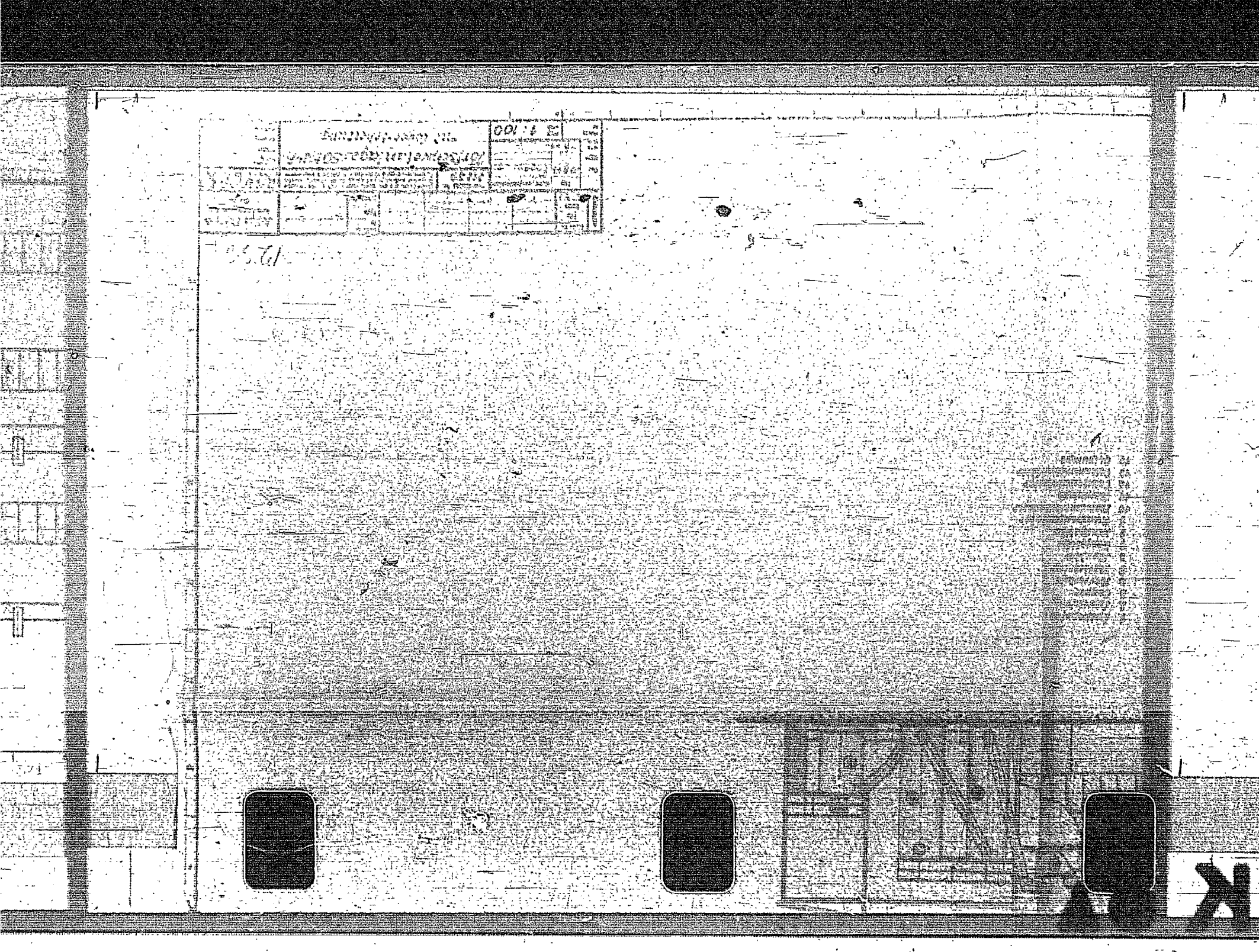






1285





TITLE PAGE

b. 1. Synthesegas aus Torf von Prof. Dr. Gustav Keppeler, Hannover.
Synthetic gas from peat by Prof. Dr. Gustav Keppeler, Hannover.

Frame Nos. 1289 - 1397

1289

SYNTHESEGAS AUS TORF

Von

Prof. Dr. Gustav Keppeler, Hannover

Sonderdruck aus „Die Chemische Fabrik"

*

PINTSCH

Sonderabdruck aus „Die Chemische Fabrik“, 12, 457 [1939].
Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker — B.
Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35.

Die Erfolge der künstlichen Treibstoffgewinnung mit Braunkohle und Steinkohle als Rohstoff legen die Frage nahe, ob nicht auch Torf zum Ausgang der Erzeugung flüssiger Treibstoffe gemacht werden kann. Dabei ist zunächst die Frage zu erwägen, ob man den Weg der Druckhydrierung im Sinne des I.-G.-Verfahrens oder den der Synthese aus Wassergas nach *Fischer-Tropsch* beschreitet. Torf besitzt unter den fossilen Brennstoffen den höchsten Sauerstoffgehalt (35%; luftzehrender, sog. „disponibler“ Wasserstoff 1%) und erfordert infolgedessen einen außerordentlich hohen Wasserstoffverbrauch, der ja ein ausschlaggebender Faktor für die Wirtschaftlichkeit der Druckhydrierung ist. Der Torf besitzt zudem sehr geringe Dichte — im gebrochenen Zustande ist das Schüttgewicht handelsüblichen nordwestdeutschen Brenntorfes im feldtrockenen Zustand 360 kg je m³ —. Die Ausnutzung des Nutzraumes der Druckapparatur ist deshalb wesentlich geringer als bei den anderen Brennstoffen. Solange man also eine billige Form der Vorbereitung, die gleichzeitig eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes und eine Verdichtung erreichen müßte, nicht ausgebildet hat, ist die Verfolgung der Druckhydrierung von Torf nicht sehr aussichtsreich. Günstiger scheint die Synthese aus Wassergas, sofern das Verfahren der Synthesegasgewinnung sich den Sondereigenschaften des Torfes möglichst weitgehend anpaßt.

Auch wenn man den Weg über das Synthesegas geht, muß der geringe Kohlenstoffgehalt berücksichtigt werden. Die Verschwelung des Torfes liefert, auf die Trockensubstanz bezogen:

	Koks %	Gas von der Zusammensetzung					
		CO_2 %	C_mH_n %	CO %	H_2 %	CH_4 %	N_2 %
In der Aluminiumretorte bis 550°	46	57,7	1,0	22,6	2,0	10,3	5,8
In der Technik z. B. nach Wielandt bei 600°	44	25,0	1,0	8,5	22,0	14,5	29,0

Die Verschwelung liefert also einen sehr kleinen Anteil an Koks[1]) und dabei ein Gas, das für eine Verwendung außerhalb des Betriebes zu minderwertig ist. Berücksichtigt man, daß am Heizwert gemessen der Gestehungspreis des Torfes recht beachtlich ist, so ergibt sich, daß die Wassergasherstellung über den Koks wirtschaftlich aussichtslos ist.

[1]) *G. Keppler*, Stahl u. Eisen **46**, 631, 742 [1926].

solange nicht auch das Schwelgas zur Synthesegasgewinnung herangezogen wird. Der gegebene Weg ist der, daß man den bei der Schwelung entstehenden Koks mit dem Schwelgas zur Reaktion bringt. Zweckmäßig verknüpft man diesen Vorgang mit dem Umsatz von Wasserdampf und Koks. Dieses Arbeitsprinzip ist in verschiedenen Verfahren schon für die Braunkohle vorgeschlagen und in einer Reihe von Verfahren voll erprobt[1]). Es genügt für vorliegenden Zweck, die in Frage kommenden Verfahren nach technologischen Gesichtspunkten geordnet tabellarisch zusammenzustellen.

Tabelle 1. Wassergasherstellung im Fließbetrieb, vorwiegend aus jüngeren Brennstoffen.

Brennstoff-Form beim Umsatz	Außenbeheizung	Deckung des Heizbedarfs durch Innenbeheizung		
		unmittelbar durch Sauerstoffzufuhr	mittelbar durch erhitztes Wärmgas	mittelbar durch erhitztes Schwerkorn im Reaktionsraum
Stückig in Schicht	*Didier-Bubiag:* „Gleichstromverfahren"	a) Normaldruck: Verschiedene Vorschläge ohne technisches Erfolg. b) Höherer Druck: *Lurgi*-Druckvergasung	Wärmgas-Erhitzung in „Wechselzug-Wärmeaustauschern": a) in „Regenerier"-Gaserzeuger mit Fremdgas oder aus Erzeugung abgezweigtem Wassergas: *Pintsch-Hilbrand*; b) in „Cowpers" mit Regenerieren aus Kokabgang des Verfahrens: *Koppers*.	
Feinkörnig in Schwebe	*Hoffer*, Brennstoffzerstäuber" (überholt)	Normaldruck: *Winkler-I. G.*	wie oben b): 1. *Prudenschikow* 2. *Schmalfeld*: Winterschall	Gesamte Reaktionsmasse (Brennstoffstaub + Wasserdampf + Trägergas) in erhitztes Stahlwerk eingeführt: *Krupp-Mapag-Hoffer*

Bei der Wahl der für die Vergasung von Torf anzuwendenden Verfahren wird man wohl von den mit Sauerstoffzufuhr arbeitenden Verfahren zunächst absehen, da mit steigendem Sauerstoffgehalt des Gesamtsystems sich dem Kohlenoxyd und Wasserstoff, die im Verhältnis 1:2 vorhanden sein sollen, wachsende Mengen an CO_2 zuordnen. Dies ist bei der Torfvergasung besonders zu beachten, da der Torf schon viel Sauerstoff mitbringt. Ferner fällt die

[1]) Vgl. *O. Wilke*, „Erzeugung und Reinigung von Synthesegas für die Benzinsynthese", Chem. Fabrik, 11, 563 [1938]; *F. Martin*, „Entwicklung der Kohlenwasserstoffsynthese aus Wassergas", ebenda 12, 233 [1939].

Verbilligung der Sauerstoffherstellung durch die Verwendung des Stickstoffs, z. B. zur NH_3-Synthese, weg.

Die Verfahren der Vergasung von Brennstoffpulver in der Schwebe haben für die Torfvergasung erhebliches Interesse, da die in Rußland, Dänemark, Irland und Estland ausgeübte Torfgewinnung durch Fräsen den Torf schon sehr kleinkrümelig liefert, so daß nur geringe Mahlarbeit für die Herstellung eines geeigneten Torfpulvers notwendig wäre. Da aber vorläufig eine geeignete Versuchsanlage nicht zur Verfügung stand, muß die wichtige Prüfung der diesbezüglichen Verfahren zurückgestellt werden. Dieser Versuch soll so bald wie möglich nachgeholt werden.

Bei der Beurteilung der noch bleibenden Verfahren ist zu berücksichtigen, daß der Torf ein nicht ganz billiger Brennstoff ist. Man muß mit einem Gestehungspreis von 6,— RM. bis 8,— RM. in feldtrockenem Zustand und 8,50 RM. bis 11,— RM. für die Trockensubstanz je Tonne Torf rechnen. Es erscheint deshalb wünschenswert, die Torfsubstanz möglichst vollständig für die Wassergasherstellung heranzuziehen. Dafür sprechen auch gerade die Eigenschaften des Torfes. Er liefert einen ungemein aktiven Entgasungsrückstand, und auch der sehr geringe Aschengehalt (1 bis 2,5%) gestattet eine sehr weitgehende Vergasung, ehe die Anreicherung der Asche Vergasungsschwierigkeiten bringt. Im Jahre 1936 ist in Verbindung mit dem Institut des Verfassers und mit Unterstützung durch die Torfindustrie ein größerer Versuch zur Vergasung von Torf nach dem „*Bubiag*-Gleichstromverfahren" in der Kasseler Versuchsanlage durchgeführt worden. Es wurden je Tonne Torf vom Sehweger Moor mit 28,4% Wasser und 2,6% Asche 486 m³ Stadtgas und 304 kg Koks erhalten. Der erhaltene Koks ist jedoch zu wertvoll für die Herstellung von Generatorgas, andererseits aber nicht mit vollwertigem Torfkoks konkurrenzfähig. Wir haben deshalb von der Weiterverfolgung dieses Verfahrens bisher abgesehen.

Bei der Auswahl eines für einen Großversuch sich empfehlenden Verfahrens kommen ja auch die Größenverhältnisse der Anlagen in Frage. Es sollen nicht zu riesenhafte Torfmengen für den Versuch nötig sein. Nun ist aber schon die einzelne Generatoreinheit bei den für Synthesegasherstellung arbeitenden Anlagen ungeheuer groß. Dazu kommt, daß die Einheit zum Zwecke der notwendigen Messungen sich nicht ganz leicht für sich abschalten läßt,

— 4 —

Alle diese Bedingungen erfüllt aber die Wassergasanlage auf dem Werk Tiefstack der Hamburger Gaswerke[3]). Die Anlage vermag 50 bis 60 t Braunkohlenbriketts täglich durchzusetzen und gibt bei Eigengasbeheizung 50000 bis 55000 m³ Wassergas, bei Fremdgasbeheizung (Koksgeneratorgas unter Zusatz von etwas Starkgas) etwa 100000 m³. Aus betrieblichen Gründen ist sie meist nur reichlich zur Hälfte belastet. Es war also zu erwarten, daß mit der Vergasung einiger hundert Tonnen Torf ein genügend klares Bild über die Arbeit mit Torf gewonnen werden könnte.

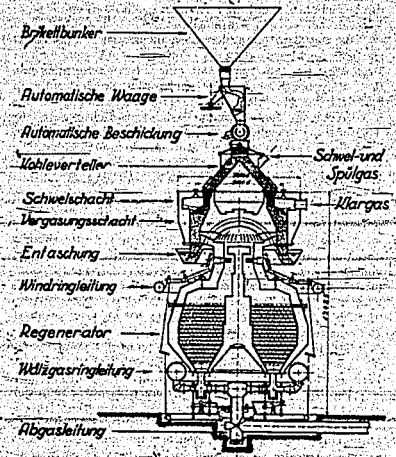


Abb. 1. Gaserzeuger.

[3]) *Stief*, Gas- u. Wasserfach 76, 581 [1932]; *H. Müller*, ebenda 78, 431 [1935]; *Gerdes*, Braunkohle 34, 193, 216 [1935].

— 5 —

I. Das Pintsch-Hillebrand-Wassergas-Verfahren.

Der Teil, in dem die Wassergasbildung stattfindet, ist der Vergasungsschacht, der als Ringschacht mit Drehrost (Abb. 1) ausgebildet ist. Die so erhaltene Querschnittform eines verhältnismäßig schmalen Ringes von großem Durchmesser gestattet entsprechend der großen Fläche großen Durchsatz und ergibt trotzdem eine sehr gleichmäßige Beaufschlagung der Vergasungsschicht und mäßige Strömungsgeschwindigkeiten des Wälzgases. Dies ist einer der Gründe, die die vollkommene Vergasung des Brennstoffs ermöglichen.

Nach oben setzt sich der Vergasungsschacht in dem ebenfalls als Ringschacht ausgebildeten Schwelschacht fort, in den das Vergasungsmaterial vom Bunker durch einen mit automatischer Waage versehenen Kohleverteiler und einen dem ringförmigen Schacht angepaßten Zubringer nach Maßgabe des Verbrauches nachfällt.

Zur Reinigung des Schwelgases dient ein elektrischer Teerabscheider. Er geht mit einer Temperatur, die über dem Taupunkt des Schwelgases liegt, um möglichst wasserarmen Teer zu erhalten. Da das Schwelgas zum Wälzgas gemacht wird, so wird der aus dem Schwelwasser des Brennstoffes und der Restfeuchtigkeit des Spülgases stammende Wassergehalt des Schwelgases für die Wassergasbildung ohne besonderen Wärmeverbrauch nutzbar gemacht.

Zur Aufheizung des Wälzgases dient ein Paar als „Regeneratoren" bezeichneter Gaserhitzer[4]). Die oberen Glieder dieses

[4]) Anmerkung: Auch hier zeigt sich, wie unsicher unser technischer Sprachgebrauch ist. *Koppers* nennt die entsprechende Einrichtung seines Synthesegassystems im Anschluß an die Winderhitzer der Eisenhochöfen „Cowper". Regenerator und Cowper enthalten „Wärmespeicher", die im Gegenstrom zum Heizstrom die Wärme auf das zu erhitzende Medium abgeben. Sicher ist, daß der Wärmespeicher des üblichen „Regenerators", mit Abhitze irgendeines Hochtemperaturofens im Wechselgang aufgeheizt wird: „*Siemens*-Regeneratoren." Diese Regeneratoren sind meist mit Gitterwerk ausgesetzt. Man begegnet aber auch Regeneratoren mit glatten Zügen. Der „Cowper-Winderhitzer" wird durch ein in ihm brennendes Gas hochgeheizt. Wegen des notwendigen großen Winddurchsatzes ist der in der Eisenindustrie übliche Cowper kreuzweise mit dünnen Wänden besetzt, die für den Durchgang des Gases schmale lange Züge mit geringem Widerstand frei lassen. In der *Pintsch-Hillebrand*-Anlage ist der Wärmespeicher mit der für Regeneratoren meist verwandten Gitterbesetzung ausgestattet. Es erscheint also sinngemäß, den Bezeichnungen das folgende System zugrunde zu legen:

Mit Abhitze geheizte Wärmespeicher	Mit Heizflamme geheizte Wärmespeicher
Regeneratoren (*Siemens*-Regeneratoren)	Cowper
a) mit Gitterwerk besetzt	b) mit freien Zügen	a) mit Gitterwerk besetzt	b) mit freien Zügen
		(*Pintsch-Hillebrand*)	(*Koppers*)

— 6 —

Bautella mit den Ableitungen und Zuleitungen für Gas sowie die Luftzufuhr ragen in den vom ringförmigen Vergasungsschacht gelassenen Innenraum hinein. Diese Bauweise führt zu einer gedrungenen und zusammengefaßten Gestalt der Anlage sowie kurzen Leitungen für das hocherhitzte Wälzgas. Damit sind in diesem Teil der Anlage die Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung herabgesetzt. Dies ist gerade an dieser Stelle von grundsätzlicher Bedeutung. Die hohe Temperatur des in den Vergasungsschacht eintretenden wasserdampfführenden Wälzgases begünstigt die vollkommene Vergasung des entstehenden Kokses und ist für die im einzelnen Durchgang durch den Vergasungsschacht erzielbare Ausbeute an Wassergas maßgebend. Die untere Grenze des ausnutzbaren Temperaturgefälles ist ja von der Reaktionsfähigkeit des Entgasungsrückstandes und der gewünschten Gaszusammensetzung (Wassergasgleichgewicht) abhängig. Die Gaserhitzer sind als Ganzes zylindrisch gebaut und in einzelne Sektoren unterteilt, von denen umschichtig die eine Hälfte aufgeheizt wird, die andere zur Erhitzung des Wälzgases dient. Die Hohlräume der Sektoren sind mit feuerfestem, die Wärmespeicher bildendem Gitterwerk ausgefüllt. Ein Ringkanal empfängt das aus dem aufgeheizten Wärmespeicher kommende heiße Dampf-Gas-Gemisch und verteilt es durch einen plattenförmigen Sammelraum mit Schlitzen gleichmäßig in den unteren Teil des Vergasungsschachtes. Heizgas und Luft für die Aufheizung des in der vorherigen Schaltperiode kalt gewordenen Wärmespeichers werden aus außen liegenden Rohrleitungen am Kopf der Wärmespeicher unmittelbar unter dem Ringkanal für das in den Vergaser gehende Wälzgas zugeführt. In die Wärmespeicher münden von unten Leitungsstutzen, die mit automatisch gesteuerten Ventilen umschichtig der einen Speichergruppe gekühltes Wälzgas mit Wasserdampf zuführen und aus der anderen die Verbrennungsprodukte des Heizgases zu der am Fuße der gesamten Anlage liegenden Abgasleitung wegführen.

Der Hauptteil des Wälzgases verläßt nach dem Durchgang durch die Koksschicht den Vergaserschacht und wird in stehenden zylindrischen Wäschern, in die Wasser eingespritzt wird, abgekühlt. Die hohe Eigenwärme des „Klargases" (~700°) verdampft dabei viel Wasser, das von dem nun 60—70° warmen Wälzgas als Dampf mitgetragen in den erhitzten Wärmespeicher tritt. Die Wäscher heißen darum „Sättiger".

Das Aufheizen der Wärmespeicher kann entweder mit dem erzeugten Wassergas oder mit Fremdgas geschehen. Da die Hamburger Anlage dazu dient, mit dem erzeugten Wassergas in Entgasungskammern gewonnenes Kohlengas von hohem Heizwert unter Einstellung auf den in Hamburg für Stadtgas üblichen Heizwert (4300 WE) zu strecken, geschieht die „Unterheizung" mit Fremdgas, und zwar mit Generatorgas, das mit einem Zusatz von Kohlengas aufgebessert wird.

Die Arbeitsweise ergibt sich am besten aus dem Schema der Abbildung 2. Der Brennstoff geht vom Bunker zum Schwelschacht und die dort ausgeschwelte Kohle in den Vergasungsschacht. Ein Teil des erzeugten mit Wasserdampf beladenen Wassergases und das von Teer gereinigte nasse Schwelgas bilden das „Wälzgas". Dies wird mit einem Gebläse in den vorher hochgeheizten Wärme-

— 7 —

speicher eingeführt. Dort erhitzt es sich aufsteigend auf über 1300°. Die Kohlenwasserstoffe des Schwelgasanteils werden gecrackt, und es stellt sich ein Wassergas mit hohem Wasserdampfgehalt ein, das nun unten in die Vergasungsschicht eintritt. Der Wasserdampf und etwa zu hoher Kohlendioxydgehalt des Wälzgases setzen sich bei der herrschenden hohen Temperatur mit dem Koks um, neues Wassergas bildend. Dabei sinkt die Temperatur, bis die Reaktionsmöglichkeit bei der vorliegenden Verweilzeit sich erschöpft. Ein Teil des Gases tritt dann unmittelbar in den Schwelschacht, wo er als „Spülgas" wirkt. Seine Temperatur reicht aus, den Brennstoff unter Schonung des entstehenden Teeres abzuschwelen und die höheren Schichten zu trocknen. Spülgas mit den Schwelprodukten geht zum Teerscheider. Der Hauptteil des aus der Vergasungsschicht austretenden Gases geht als „Klargas" durch die Einspritzwäscher, in denen das Gas auf 60—70° gekühlt wird. Der so erhaltene Strom von „Klargas" teilt sich. Der eine Teil kehrt mit der genannten Temperatur wasserdampfgeschwängert nach Durchwandern eines

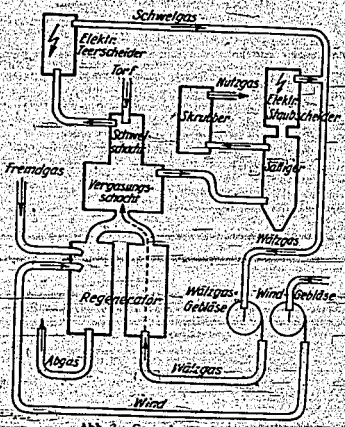


Abb. 2. Gang des Verfahrens.

elektrischen Staubscheiders in den Kreislauf zurück und bildet mit dem vom Teerscheider kommenden Schwelgas erneut den Wärmegasstrom. Der andere Teil des gesättigten Klargases wird vollständig auf gewöhnliche Temperatur gekühlt. Er stellt die eigentliche Ausbeute an „Nutzgas" dar.

Abb. 3 gibt die bauliche Gestaltung einer ganzen Anlage wieder.

II. Der Versuch mit Torf.

A. Der beim Versuch verwendete **Torf** war normaler Sodentorf der Vehnemoor G. m. b. H., Edewechterdamm i. Oldenburg.

Da die Beschickungseinrichtungen für Braunkohlenindustriebriketts geschaffen sind, wurden die Soden in einem Brecher gebrochen. Es zeigte sich aber, daß auch bei ganzen Soden weder in den Zuführungen noch im Schacht selbst beachtliche Störungen auftraten. Nur die Zuteilvorrichtung sollte der Form der Soden besser angepaßt werden.

Während der Zeit der Beobachtungen wurden dauernd in bestimmten Abständen wahllos aus dem Beschickungszubringer Soden entnommen, gesammelt und sorgfältig zu einer entsprechenden Durchschnittsprobe verarbeitet. Da zwei Versuchsabschnitte getrennt behandelt werden (s. u.) sind entsprechend 2 Durchschnittsproben untersucht.

Die Untersuchung ergab für:

Durchschnittstorf I von Versuchsabschnitt mit mäßiger Wärmestemperatur.

	Im Zustand der Verwendung	Wasserfrei	Wasser- und aschefrei
Wasser	37,05		
Asche	0,59	1,06	
Brennbare Substanz	71,95	98,94	100,00
In der calorimetrischen Bombe flüchtig verbrennender Schwefel	0,060	0,119	
Verbrennungswärme (HO)	3000 WE	5405 WE	5465 WE
Heizwert (H_u)	2869 WE	5110 WE	5170 WE

Durchschnittstorf II von Versuchsabschnitt mit höherer Wärmestemperatur.

	Im Zustande der Verwendung	Wasserfrei	Wasser- und aschefrei
Wasser	30,57		
Asche	0,37	1,20	
Brennbare Substanz	69,70	98,61	100
In der calorimetrischen Bombe flüchtig verbrennender Schwefel	0,052	0,150	
Verbrennungswärme	3770 WE	5410 WE	5485 WE
Heizwert	3265 WE	5115 WE	5185 WE

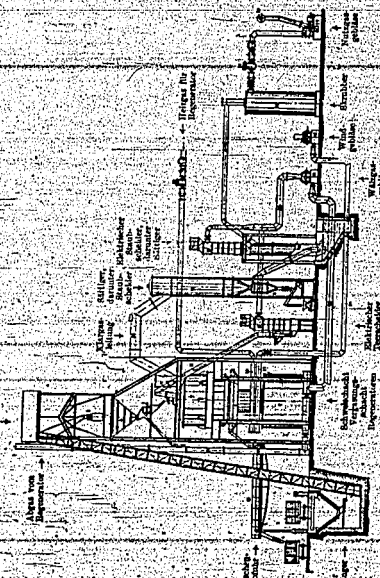


Abb. 3. Schematische Darstellung einer Gesamtanlage des Frisch-Flüdorad-Verfahrens.

Schwelanalyse von Durchschnittsprobe II in der Aluminiumretorte

Die Untersuchung ergab eine Ausbeute:

	Auf Torf mit 30,27% Wasser	Auf wasserfreien Torf	Auf wasser- und aschenfrei gedachte Substanz
	%	%	%
An Koks	33,48	48,02	47,90 (Heizkoks)
An Teer	7,95	11,40	11,7
An Reinwasser:			
a) Feuchtigkeitswasser	30,27	—	—
b) Zersetzungswasser	19,73	19,00	20,00
Gas und Verlust (Differenz)	14,57	20,80	21,0

Analyse des bei obiger Untersuchung erhaltenen Schwelgases:

CO_2	C_mH_n	O_2	CO	H_2	C_2H_2	CH_4	N_2
37,7%	1,6%		22,6%	2,0%	0,3%	10,0%	5,8%

B. **Torfdurchsatz.** Der Versuch wurde ohne jede Unterbrechung in den normalen mit Braunkohlenbriketts arbeitenden Betrieb eingeschaltet. Nachdem aus dem Bunker alle Braunkohlenbriketts verbraucht waren, wurde dauernd mit Torf beschickt. Da das gesamte Beschickungs-, Schwel- und Vergasungssystem eine sehr große Brennstoffmenge faßt, bedurfte es längerer Zeit, bis alle Braunkohle verbraucht und reiner Torfbetrieb erreicht wurde. Um sicher zu gehen, wurde vor Beginn der Messungen schon rd. 70 h mit Torfbeschickung gearbeitet. Schon in dieser Vorperiode lief die Anlage ohne beachtliche Störung. Die in den eigentlichen Versuchsperioden aufgegebenen Torfmengen wurden genau gewogen. Auf Grund bestimmter Erfahrungen, die mit anderen Brennstoffen im Tiefstacker Betrieb vorlagen, wurde zunächst mit einer mäßigen Temperatur des Wälzgases (~1200°) gearbeitet. Dieser Versuch wurde am 19. Oktober 1938 von 10 Uhr bis 22 Uhr durchgeführt. In diesem Versuchsabschnitt I wurden durchgesetzt:

16200 kg Torf I ..... in 12 h
entsprechend 32,4 t Torf I ..... in 24 h
oder 1,35 t Torf I ..... je h.

Da sich bei diesem Versuch keinerlei Schwierigkeiten ergaben, ging man allmählich zu höheren Wälzgastemperaturen, u. zw. ~1300° über. Dieser Versuchsabschnitt II währte vom 20. Oktober 1938, 16⁴⁵ Uhr, bis 23. Oktober 1938, 9⁴⁵ Uhr, also 65 h. In dieser Zeit war der Gesamtdurchsatz: 102200 kg Torf II oder 37,73 t Torf II je 24 h, 1,57 t Torf II je h.

Der festgestellte Durchsatz ist für die Größe der Anlage nicht allgemein gültig. Erstlich wurde mit dem fremden

Material vorsichtig verfahren, zweitens ist der Schwelschacht für wasserarme Braunkohlenbriketts gebaut und demgemäß für die Trocknung und Verschwelung des Torfs mit ~30% Feuchtigkeit zu klein, um den Vergasungsschacht voll auszunutzen.

C. **Das erhaltene Gas.** a) **Menge.** Die vorhandenen Anzeigeinstrumente gestatteten, ohne Unterbrechung den Betrieb dem veränderten Brennstoff anzupassen. Strömungsgeschwindigkeiten, Dampfzusatz usw. waren leicht so zu regeln, daß das gewünschte Gas erhalten wurde. Das als „Nutzgas" erhaltene Gas wurde nach Kühlung und Reinigung dem Gasbehälter durch die gleichen Gasmesser des Werkes zugeleitet, wie dies im normalen Betrieb mit Wassergas geschieht. Der Stand der Gasmesser wurde zu Beginn und Ende der Versuchsabschnitte sowie in regelmäßigen Abständen dazwischen abgelesen. Es wurde so festgestellt:

Gaserzeugung im Versuchsabschnitt I: 17900 Nm³
= 35800 Nm³ in 24 h
= 1492 Nm³ je h
= 1,104 Nm³ je kg Torf I.

Gaserzeugung im Versuchsabschnitt II: 131200 Nm³
= 48445 Nm³ je 24 h
= 2018 Nm³ je h
= 1,284 Nm³ je kg Torf II.

b) Die Gaszusammensetzung wurde in Abständen von 2—3 h durch vollständige Analyse kontrolliert. Zwischen je 2 Vollanalysen wurden CO_2 und N_2 oft bis zweimal bestimmt. Die Zusammensetzung war von befriedigender Konstanz.

Die Durchschnittszusammensetzung war:

	CO_2	C_mH_n	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2
Versuchsabschnitt I.							
Mittel aus 4 Vollanalysen und den zugehörigen Kurzanalysen	15,4	—	0,1	27,5	51,9	3,6	2,4
Versuchsabschnitt II							
20. Okt. Mittel aus 8 Vollanalysen usw.	14,6	0,2	0,3	27,5	53,2	2,5	2,0
21. Okt. Mittel aus 7 Vollanalysen	15,1	0,3	0,1	29,5	51,0	2,4	1,6
22. Okt. Mittel aus 7 Vollanalysen	15,4	0,3	0,2	28,5	52,2	2,5	1,0
23. Okt. Mittel aus 3 Vollanalysen	15,5	0,4	0,2	26,5	53,1	2,5	1,7
Gesamtmittel des Versuchsabschnitts II	15,2	0,3	0,2	28,7	52,4	2,5	1,8

Diese Analysen zeigen, daß es trotz des ganz anderartigen Brennstoffs in wenigen Tagen gelang, das gewünschte Verhältnis von $CO:H_2 = 1:2$ einzustellen und dabei die Inerten $CO_2 + N_2$ in erträglichen Grenzen zu halten.

Nicht unwichtig ist auch der Schwefelgehalt des Gases. Im Gas des Versuchsabschnitts II wurde Gesamtschwefel gefunden

im Rohgas	nach der Reinigung über Raseneisenerz
0,705	2,444 g S in 100 m³
0,865	2,777 g S in 100 m³
0,78	2,60 g S in 100 m³

Damit liegt der Schwefelgehalt des aus Torf hergestellten Synthesegases um ein Beachtliches niedriger als bei anderen Synthesegasen.

c) Heizwert des Gases. Der Heizwert wurde dauernd durch ein automatisches selbstschreibendes *Junkers*-Calorimeter gemessen. Die Schreibkurve verlief mit bemerkenswerter Stetigkeit auf gleicher Höhe. Um von einem Apparatefehler unabhängig zu sein, wurde täglich eine Sonderbestimmung ausgeführt. Man erhielt so:

	H_o	H_u
20. Okt. 15⁰⁰ Uhr:	2670 WE	2430 WE je m³
21. Okt. 14⁰⁰ Uhr:	2620 WE	2390 WE je m³
22. Okt. 11⁰⁰ Uhr:	2690 WE	2450 WE je m³
Mittel	2660 WE	2423 WE je m³.

d) Verlauf der Vergasung. Der Torf als Vergasungsmaterial verhielt sich ausgezeichnet. Er zeigte beachtenswerte Standfestigkeit, was darin zum Ausdruck kam, daß das Druckgefälle des Wälzgases zwischen Ein- und Austritt am Vergasungsschacht deutlich niedriger lag als bei dem vorher vergasten Braunkohlenbrikett.

Wegen des sehr geringen Aschengehalts (1,4% wasserfrei) und der weitgehenden Vergasung war ein Vergasungsrückstand nicht zu fassen. Auch nach dem 8 Tage währenden Torfbetrieb war in der Ascheaustragung des Drehrostes noch keine Torfasche zu erkennen. Die im ganzen vergasten 200 t Torf geben noch nicht 3 t Asche, die sich in dem viele Kubikmeter fassenden Aschenbecken stark verteilen. Für die anzustellenden Berechnungen ist dieser Abgang unerheblich. Selbst wenn die Vergasung eine Anreicherung der Asche im Vergasungsrückstand auf nur 50% Asche gebracht hätte, so wären von dem verwendeten Torf (30% H_2O und 1% Asche) 98% vergast, während für ein Braunkohlenbrikett mit 8% Asche bei ebenfalls 50% Unverbrennlichem im Unvergasten der vergaste Anteil nur 84% wäre. Der Verlust an Unvergastem verhielte sich dann bei Torf und Braunkohle wie 2:16.

D. Teeranfall. Die Bestimmung der Teerausbeute gelang nicht sehr genau. Es wurde während eines Versuchs in 2 bzw. 3 begrenzten Zeiten (im Mittel 3 h) der Teer in je einem Paß aufgefangen und die erhaltene Menge auf die ganze Versuchszeit umgerechnet. So erhielten wir für

Versuchsabschnitt I: 3,00 kg Teer
Versuchsabschnitte II: 3,20 kg Teer

wasserfrei auf 100 kg Torf. Bei Einstellung der Anlage auf die Besonderheiten des Torfbetriebes wird man wohl mit 5% Teerausbeute rechnen dürfen.

Die genommenen Teerproben ergaben wasserfrei folgende Heizwerte:

Heizwerte:	Versuchsabschnitt I	Versuchsabschnitt II
	8790	8670
	8930	8745
	—	9020
Mittel	8860	8810 WE je kg

E. Unterheizung. Die für die Beheizung der Wärmespeicher dienenden Mengen von Stadtgas und Generatorgas wurden getrennt mit Staurändern gemessen. Der Heizwert wurde vom Mischgas bestimmt. Es wurden festgestellt:

	Versuchsabschnitt I	Versuchsabschnitt II
Verbrauch an Stadtgas	1810	13100 Nm³
Verbrauch an Generatorgas	10100	52600 Nm³
Verbrauch an Mischgas	11910	65700 Nm³
Heizwert des Mischgases (H_u)	1555	1718 WE/Nm³
Unterheizung je Nm³ Nutzgas	1034	861 WE

Diese Feststellungen erfordern eine Ergänzung in qualitativer Beziehung. Aus der oben gegebenen Schilderung des Verfahrens und der Abb. 1 geht hervor, daß das Mischgas mit dem zugehörigen Wind im Kopf des Gaserhitzer der gerade aufzuheizenden Gruppe der Wärmespeicher zugeführt wird, während aus der anderen Gruppe das erhitzte Wälzgas-Dampf-Gemisch zum Vergaser abzieht. Ein Abschlußorgan zwischen den beiden Gasströmen besteht nicht. Es ist aber notwendig, ihre Vermischung, die zur Erhöhung des Stickstoffgehalts im Nutzgas führen würde, zu verhindern. Dies geschieht lediglich durch entsprechende Einstellung der Drucke der strömenden Medien. Man könnte hierin einen schwachen Punkt der Anlage sehen. Diese Befürchtung ist nicht zutreffend. Dieser Bauteil zeigt die höchsten Temperaturen und besorgt die Wälzgasverteilung auf den dem Umfang nach recht ausgedehnten Ringraum des Vergasers. Hier gut funktionierende, umschaltbare Verschlußorgane einzubauen, ist eine technisch schwer zu lösende Aufgabe. Dagegen ist die geschehene Lösung wesentlich eleganter und die Tatsache, daß es in diesem Betriebsversuch ohne weiteres möglich war, den Stickstoffgehalt auf durchschnittlich 1,7% zu halten

und wohl beim weiteren Hinspielen auf die Sonderverhältnisse noch weiter zu senken, beweist, daß die Lösung auch ausgezeichnet gelungen ist. Auf die wärmewirtschaftliche Bedeutung dieser stark eingekapselten und sehr kurze Wege gebenden Bauweise ist schon oben hingewiesen.

III. Wärmebilanz.

Auf Grund der vorstehend mitgeteilten Ergebnisse können die Wärmebilanzen der beiden Versuchsabschnitte aufgestellt werden. Dies geschieht am besten tabellarisch.

Versuchsabschnitt I

Eingebracht:	WE	Erhalten	WE	%
16,2 t Torf mit 3520 WE/kg	57024000	17900 Nm³ Nutzgas mit 2430 WE	= 43497000	57,0
Unterfeuerung:		486 kg Teer mit 8860 WE	= 4290000	5,7
11910 Nm³ Mischgas mit 1555 WE	18520000	Verlust	27757000	36,7
Summe	75544000		75544000	100,0

Versuchsabschnitt II.

Eingebracht	WE	Erhalten	WE	%
102,2 t Torf mit 3385 WE/kg	345947000	131200 Nm³ Nutzgas mit 2423 WE	= 317900000	69,2
Unterfeuerung:		3185 kg Teer mit 8810 WE	28060000	6,1
63700 Nm³ Mischgas mit 1718 WE	112873000	Verlust	112860?0	24,7
Summe	458820000		458820000	100,0

Es ist klar, daß der erste Abschnitt mit der niedrigen Wälzgastemperatur keine hohe Wärmeausbeute liefern konnte. Unter diesen Umständen ist der Nutzeffekt von 57,6, bezogen auf Nutzgas, und 63,3% unter Einschluß des Teeres recht befriedigend. Der Nutzeffekt beim Versuch mit hoher Wälzgastemperatur war nur auf Gasausbeute bezogen: 69,2%, unter Einschluß des Teers 75,3%. Berücksichtigt man, daß es sich um einen Brennstoff handelt, für den die Anlage nicht eingerichtet war, und daß bei vollkommener Anpassung das Ergebnis noch verbessert werden kann, so erscheint erwiesen, daß die Wärmeökonomie des *Pintsch-Hillebrand*-Verfahrens als sehr gut zu bezeichnen ist.

IV. Verwendungsfähigkeit.

Der vorstehend beschriebene Betriebsversuch gestattet, Erwägungen darüber anzustellen, ob und in welcher Weise

das *Pintsch-Hillebrand*-Verfahren in den Dienst der Moornutzung und damit in die Wirtschaft der Torfgegenden eingeschaltet werden kann. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Ausnutzung des Ladegewichtes der Eisenbahnwagen nur zu 75 bis 80% möglich und damit die wirtschaftlich tragfähige Reichweite des Transportes beschränkt ist.

a) Stadtgas. Das Beispiel der untersuchten Anlage in Hamburg-Tiefstack zeigt, daß eine derartige Wassergasanlage sehr wohl geeignet ist, Wassergas dem Kohlengas zuzusetzen und die Gaserzeugung damit zu verbilligen. Die vorliegende Anlage ergibt auf Torfbasis — 20 Mio. Nm³ Wassergas im Jahr. Da bis etwa ⅓ des Stadtgases aus Wassergas bestehen kann, ergibt sich eine Produktion von 60 Mio. Nm³ Stadtgas. Rechnet man mit einem durchschnittlichen Gasverbrauch von 100 Nm³ je Kopf und mehr, so entspricht die genannte Produktion dem Verbrauch eines Gemeinwesens mit 600000 Einwohnern. Die Gemeinden in den Torfgebieten und in nächster Nachbarschaft sind viel kleiner. Selbst Bremen kommt für eine derartige Verwendung von Wassergas nicht in Frage, um so mehr als ein Teil des Gasverbrauches aus der Kokerei der Norddeutschen Hütte, Nordenham, stammt und damit für die Vermischung mit Wassergas kaum Raum bietet. Wohl aber ist es denkbar, wie der Versuch selbst zeigt, die Hamburger Anlage mit Torf zu betreiben, falls die Transportfrage günstig gelöst wird. Erwägungen in dieser Richtung sind im Gange.

b) Synthesegas. Für die Planung einer derartigen Anlage ist es notwendig, zunächst die Größenverhältnisse zu bestimmen. Nun stehen aber die Produktionsverhältnisse der Torfindustrie und der Synthesegasherstellung in einem gewissen Gegensatz. Entsprechend der geringen Mächtigkeit der Moore sind die Torfbetriebe auch bei mäßiger Produktion in der Fläche stark ausgedehnt. Deshalb sind die Erzeugungsgrößen beschränkt.

Die größte Produktion eines Werkes dürfte jetzt etwa 120000 t im Jahre betragen. Die Anlagen für die Treibstoffsynthese nach *Fischer-Tropsch* sind aus Gründen größerer Wirtschaftlichkeit und im Hinblick auf die günstigere Verarbeitung der verschiedenen Erzeugnisse (Gasol, Benzin, höher siedende Öle und Paraffin) recht groß angelegt. Die Produktion umfaßt i. allg. 50000 t im Jahre. Eine derartige Anlage hätte einen Torfverbrauch, der fast der gesamten

heutigen Torfproduktion Nordwestdeutschlands entspricht. Eine auf Torfverbrauch gestützte Benzinanlage muß sich also mit einer kleineren Produktion begnügen. Beide Rücksichten, auf Wirtschaftlichkeit der Benzinanlage und Leistungsfähigkeit des Torfbetriebes, führen auf eine Produktionsgröße von 10000 bis 12000 t Benzin, wobei die Rohprodukte an ein größeres Werk zur Aufarbeitung abgegeben werden. Man hat also dann von einem Torfverbrauch von etwa 120000 t im Jahre auszugehen.

Nun ist aber noch zu berücksichtigen, daß ja auch für die Unterheizung noch Torf notwendig ist. Im Versuch ist festgestellt (s. o.), daß je Nm³ Synthesegas 850 WE an Unterheizung notwendig sind. Nun liefert die Kohlenwasserstoffsynthese selbst in dem Restgas der Synthese ein wichtiges heizkräftiges Gas, das sehr wohl mit zur Unterfeuerung herangezogen werden kann. Nach freundlicher Privatmitteilung der *Ruhrchemie* können je m³ Synthesegas, wie es im vorliegenden Versuch hergestellt ist, im Restgas 400 WE zur Verfügung gestellt werden, so daß noch 450 WE je Nm³ Synthesegas zu decken wären. Dies geschieht zweckmäßig durch Generatorgas, das aus Torf hergestellt ist. Da in der Stunde 18600 m³ Synthesegas hergestellt werden, sind aus Generatorgas 8370000 WE zu decken. Bei einem Heizwert von 3380 WE je kg Torf und einem Nutzeffekt des Generators von 66% (ohne Berücksichtigung des Teeranfalls) sind also nötig:

$$\frac{8370000}{3380 \cdot 0{,}66} = 3{,}75 \text{ t Torf je h,}$$

oder bei 8000 Betriebsstunden 30000 t Torf. Danach wäre der Gesamtjahresverbrauch der Anlage 150000 t feldtrockenen Torfes.

Nach den Erfahrungen der Torfindustrie ist eine solche Jahreserzeugung noch möglich.

Nach den Angaben der Firma Pintsch ergeben sich für eine derartige Anlage die folgenden Anlagekosten:

Anlagekosten

für Anlage mit 150000 t Torfverbrauch im Jahre:

Vergasungsanlage für 120000 t Jahresverbrauch mit 4 Vergasungseinheiten	RM. 4300000
Dazu Generatorgasanlage für Unterfeuerung mit 4 Generatoren	RM. 700000
	RM. 5000000

Für den Kapitaldienst sollen 8% Abschreibung und 5% Verzinsung angenommen werden. Dann ergibt sich je Betriebsstunde ein Kapitaldienst von

$$\frac{5000000 \cdot 0{,}13}{8000} = 81{,}25 \text{ RM.}$$

Für Reparaturen usw. sollen 4% eingesetzt werden. Im übrigen werden der Berechnung des Gestehungspreises folgende Zahlen zugrunde gelegt:

Preise und Verbrauchszahlen je Betriebsstunde

	Preis in RM.	Synthesegas	Generator	Zusammen
Torf	7—10/t	15	3,75	18,75 t
Strom	0,03/kWh	480	56	536 kWh
Speisewasser	0,30/m³	5,55	0,23	5,78 m³
Frischwasser	0,05/m³	28,5	5,86	34,36 m³
Bedienung	1,—/Lohnstunde	8,33	3,—	11,33 Lohnstunden
Teer	5,—/100 kg	750	190	940 kg

Der Teeranfall ist mit 5% des verbrauchten Torfes sowohl für die Synthesegasanlage als auch die Unterfeuerungsgeneratoren eingesetzt. Der Teer wird mit 5,— RM. je 100 kg bewertet.

Auf diese Weise ergaben sich die wie folgt aufgestellten Gestehungskosten:

Gestehungskosten

Je Betriebsstunde				RM.
Kapitaldienst				81,25
Reparaturen				25,00
Bedienung 11,33 Lohnstunden				11,33
Strom 536 × 0,03				16,08
Speisewasser 5,78 × 0,3				1,73
Frischwasser 34,36 × 0,05				1,72
Für 18600 Nm³ Synthesegas				137,11
Für 1 Nm³				0,74 Pf.
Dazu $\frac{18750}{18600}$ = 1 kg Torf je Nm³				
Bei einem Torfpreis für 1 t	7,—	8,—	9,— RM.	
Torfkosten je Nm³	0,70	0,80	0,90 Pf.	
Zusammen	1,44	1,54	1,64 Pf./Nm³	
Ab für Teer 50 × 0,005	0,25	0,25	0,25	
Gestehungspreis	1,19	1,29	1,39 Pf./Nm³	

Es ergibt sich also, daß bei einem Preise von 7,— RM. je t Torf das Nm³ Synthesegas für 1,19 Pf. zur Verfügung steht, also für einen Preis, wie er ungefähr für andere

Brennstoffe heute auch gültig ist. Natürlich ist der Gestehungspreis stark vom Torfpreis abhängig und steigt auf 1,39 Pf., wenn der Torf, wie er heute im Torfgebiet abgesetzt werden kann, 9,— RM. je t kostet. Das ist ein Preis, der vom Benzinwerk vielleicht noch getragen werden kann. Eine gewisse Verbilligung der Gestehungskosten ist wohl noch durch eine Steigerung der Teerausbeute und eine bessere Bewertung des Teeres zu erreichen. Diese Frage zu beurteilen, liegen aber nicht genügend Erfahrungen vor.

Im ganzen genommen erscheint es also auf Grund der vorliegenden Untersuchung durchaus möglich, ein Synthesegaswerk im Torfgebiet nach dem beschriebenen Verfahren zu errichten.

Die Kosten dieser Untersuchung sind von verschiedenen privaten und staatlichen Stellen aufgebracht worden.

Zum Schlusse dieses Berichtes sei betont, daß die Torfindustrie und der Verfasser allen, die an dem Zustandekommen und an der Durchführung dieses Betriebsversuches beteiligt waren, zu großem Dank verpflichtet sind. In erster Linie gilt der Dank Herrn Direktor *Stief* vom Werk Tiefstack der Hamburger Gaswerke und der Firma Julius Pintsch, Berlin. An der Untersuchung selbst haben teilgenommen: Herr Dipl.-Ing. *Domann* von der Fa. Pintsch, dessen genaue Kenntnis des Verfahrens für die Durchführung des Versuches besonders wertvoll war, sowie der Chemiker des Werkes Tiefstack, Herr Dr. rer. nat. *Demski*, von der Versuchsanstalt für technische Moorverwertung die Herren Dipl.-Ing. *Reinhold Wickbold* und Dipl.-Ing. *Kurt Wiebe*. Allen diesen Herren sei für ihre verdienstvolle Mitwirkung verbindlicher Dank gesagt. [54]

Druck: Märkische Druckanstalt, J. Reinschke K.-G., Berlin N 65.

TITLE PAGE

PART E

I. 1. Copy of a Dissertation by Ing. F. A. Croy entitled "Ueber ein Verfahren zur Gewinnung von Brenzcatechin aus Braunkohlenteeren, die Verwertung desselben im Grossbetriebe und die Reinigung des technischen Produktes".

"Concerning a process for the recovery of Pyrocatechol from brown coal tar, the use of the same on a large scale and the purification of the technical product".

Frame Nos. 1308 - 1369

081938

Ueber ein Verfahren zur Gewinnung von Brenzcatechin aus Braunkohlenteeren, die Verwertung desselben im Grossbetriebe und die Reinigung des technischen Produktes.

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften.

Vorgelegt an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag.

von

Ing. F.A. Croy.

Prag, im Juni 1928.

001309

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S .

I.	Einleitung	Seite	3
II.	Problemstellung und Ausarbeitung des Verfahrens	"	16
III.	Laboratoriumsversuche zur Frage der Herkunft des Brenzcatechins in den Teeren und Schwelwässern	"	30
VI.	Die Anwendung des Verfahrens im Grossbetriebe	"	40
V.	Wirtschaftlichkeitsberechnung	"	49
VI.	Die Bedeutung des Verfahrens für die Frage der Verwertung der böhmischen Braunkohle	"	52
VII.	Zusammenfassung	"	58

Einlagen: 4 schematische Skizzen
4 Präparatmuster.

001310

I. E I N L E I T U N G .

Die durch die machtvolle Entwicklung der Industrie während des vergangenen Jahrhunderts und den dadurch bedingten stets wachsenden Kohlenbedarf hervorgerufenen Bestrebungen zu rationeller Verwertung der Brennstoffe haben dazu geführt, auch die Braunkohle zu vergasen.

Während allen zur Vergasung der Kohle dienenden Verfahren letzten Endes das gleiche Prinzip zugrunde liegt, haben sich bei Vergasung der Braunkohle zwei dem Zwecke nach verschiedene Systeme herausgebildet : Die Vergasung im Generator und die Schwelerei. Erstere bezweckt vor allem die Herstellung grosser Mengen eines guten Heizgases für industrielle Zwecke, letztere dagegen legt hauptsächlich Wert auf die bei der trockenen Destillation der Braunkohle entstehenden Teerprodukte und auf den zurückbleibenden Koks, während die dabei entstehenden Gasmengen in der Regel im eigenen Betriebe zu Heizzwecken verbrannt werden.

Im Laufe der Zeit hat zwischen diesen beiden Arten der Vergasung insoferne wieder eine Annäherung stattgefunden, als man bei der Konstruktion der Generatoren gleichfalls mehr Wert auf die Gewinnung guter Teerprodukte legte, indem man durch Einbau von Schweleinsätzen, Schwelglocken

061311

oder Schächten eine "Vorschwelung" der Kohle zu erzielen trachtete, welche der eigentlichen Vergasungsperiode vorausgeht. Hiedurch wird vermieden, dass die in der Vergasungszone des Generators aus der Kohle entweichenden Dämpfe einer allzu hohen und langandauernden Erhitzung ausgesetzt würden, da eine solche"Ueberhitzung" eine weitgehende Spaltung der Destillate im Gefolge hat.

Infolge der überaus zahlreichen und verschiedenen Apparatursysteme sind sowohl die Teerprodukte der Schwelerei, alsauch jene der Generatoren sehr verschiedener Art. Als eine besondere Teergattung ist in letzter Zeit der sogenannte "Urteer" klassifiziert worden, welcher nach einem besonders schonenden Verfahren erzeugt wird und von Franz Fischer eingehend untersucht wurde [1]. Zieht man ferner in Betracht, dass die Art der Teere vor allem aber von der Art der vergasten Kohle abhängt, so ergibt sich die Möglichkeit einer enormen Menge verschiedener Teergattungen, welche sich im grossen ganzen wohl in technischer Hinsicht klassifizieren lassen, tatsächlich aber auch innerhalb der einzelnen Klassen in chemischer Hinsicht weitgehendste Verschiedenheiten aufweisen können.

Ein solcher Versuch der Klassifizierung der Schwelteere stammt von C. Arnemann[2]. Er unterscheidet : 1.Theoretischen Urteer, d.i. ein Teer,welcher

---

1/. Fischer,Chemie der Kohle Bd.II. Die Umwandlung der Kohle in Oele.
2/. Z.f. angew.Chem. 37, 713.

T01312

möglichst ohne Zersetzung bei der Verschwelung gewonnen wird und zu etwa zwei Drittel aus montanwachsartigen Stoffen besteht. 2. Praktischen Urteer, in welchem die montanwachsartigen Stoffe bereits zersetzt sind und der 10 - 13 % Phenole, 1.5-3 % Asphalt und etwa 30 % Paraffin enthält. 3. Braunkohlenschwelteer, welcher dem praktischen Urteer sehr nahe steht und 4. Generatorteer, welcher durch Ueberhitzung stark zersetzt erscheint, mehr als 13 % Phenole und grosse Mengen Asphalt enthält.

Auf eine Unterscheidungsmethode der Braunkohlentieftemperaturteere von den Schwelteeren weist dagegen Graefe 1/ durch die Feststellung hin, dass der Gehalt an verseifbaren Anteilen der Tieftemperaturteere wesentlich höher liegt, als jener der Schwelteere. Ausserdem kann der Gehalt der ersteren an "Petroläther-Unlöslichen" zur Unterscheidung von den Schwelteeren dienen 2/.

Eine Klassifizierung in chemischer Hinsicht lässt sich umso schwerer durchführen, als zur Zeit nur ein Bruchteil der in den Teeren enthaltenen Verbindungen identifiziert werden konnte. Nach Franz Fischer 3/ sind bis zur Gegenwart noch nicht 10 % der Urteerbestandteile identifiziert worden. Er vermutet, dass der bisher nicht erkannte Teil der Teere aus Verbindungen unbekannter Konstitution bestehe, welche sich aus eben diesem Grunde und infolge der Komplexität

---

1/ Graefe, Laboratoriumsbuch f.d. Brk. Teerindustrie

2/ Ges.Abhdlgen.z.Kenntn.d.Kohle III,210

3/ Fischer, Die Umwandl.d.Kohle in Oele.

001213

der Gemische, die eine Trennung der einzelnen Bestandteile unmöglich machen, der Feststellung entziehen.

Trotzdem also nur ein ganz geringer Anteil des Braunkohlenteeres zur Zeit als bekannt gelten darf, ist doch die Zahl der bisher festgestellten Verbindungen sehr gross. Wenn diese Feststellungen auch grösstenteils nur als qualitative Angaben gewertet werden können - denn die vorkommenden Mengen sind fast für jeden Teer von besonderer Grössenordnung - so lassen sich darnach doch wenigstens in technischer Hinsicht wertvolle Konstanten für die Bewertung von Teeren festlegen.

Von den im Schwelteere festgestellten Verbindungen nennt D. Holde 1/ als Hauptbestandteil gesättigte Kohlenwasserstoffe vom Heptan bis zum Heptakosan, ferner ansehnliche Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, Phenole und Kresole, Benzol und dessen Homologe, Naphtalin, Chrysen, ferner Aldehyde, Ketone, Pyridinbasen, Chinolin und Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Thiophen.

Graefe erwähnt 2/, dass der Schwelteer hauptsächlich aus flüssigen und festen Gliedern der Paraffin- und Olefinreihe besteht und nennt ausser Kresol noch substituierte Phenole.

1/ Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle u. Fette, E. Rosenthal Z.f.angew. Chem. 6 /109/, 14 /665/, 16 /221/, Chem. Ztg. 14 /870/, Oehler Z.f.angew. Chem. 11 /561/, Heussler B. 25 /1665/, Krafft B. 21 /2256/.

2/ Graefe, Die Braunkohlenteerindustrie.

C 13 14

W. Bohne 1/ weist α- und β- Methylnaphtalin nach. Ruhemann und Avenarius 2/ stellen im Braunkohlengeneratorurteer m-Kresol und 1.4.5. Xylenol fest. Ruhemann und Frank 3/ geben an, dass die von ihnen isolierten Paraffinkohlenwasserstoffe im Bereiche $C_{16}H_{34}$ bis $C_{17}H_{36}$ liegen. Ausserdem finden sie 1.2.4.5. Methylbenzol. Fromm und Eckard 4/ stellen Pyridin fest, dagegen nur unwesentliche Mengen von Karbonsäuren. Die von Ihnen isolierten Phenole konnten mit bisher bekannten nicht identifiziert werden, weshalb sie annehmen, dass es sich um noch unbekannte Phenole handle. Schulz und Kabelač 5/ stellen fest, dass die aus böhmischen Kohlen gewonnenen Generatorteef in ihrer Zusammensetzung jenen aus mitteldeutschen Braunkohlen qualitativ ähnlich seien, sich jedoch von letzteren durch einen Asphaltgehalt /in Normalbenzin Unlösliches/ von etwa 50 % /auf Teer gerechnet/ unterscheiden. Mzourek 6/ ist der Ansicht, dass aus diesen asphaltartigen Stoffen die sogenannten resinogenen Phenole entstehen, d.h. jene Phenole, die in alkalischer Lösung unter Verfärbung stark oxydiert werden und sich beim Ansäuern als schwarze Schmieren abscheiden. Nach Weindel 7/ liessen sich aus den Laugenextrakten

1/ Z.f.angew.Chem.37/399/, Fürth, Braunkohle und ihre chem.Verwertung.
2/ B.54/2565/ Z.f.angew.Chem.36/165/, Fischer, Die Umwandlg.d.Kohle in Oele
3/ Z.f.angew.Chem.36/141 u.153/, Fürth, Braunkohle
4/ B.56/948/, Fischer, Die Umwandlg.d.Kohle in Oele
5/ Mitteilungen d.Industrie-Förderungs-Institutes d.Handels-u.Gewerbekammer Prag 1917.
6/ Z.Petroleum 18/477/, Fürth, Braunkohle
7/ Brennstoffch.6/217 u.234/

C 13 15

mittels organischer Lösungsmittel Phenole ausziehen, welche seiner Annahme nach daher wahrscheinlich nicht in Gestalt wahrer Salze vorliegen, während die nicht

001315

mittels organischer Lösungsmittel Phenole ausziehen, welche seiner Annahme nach daher wahrscheinlich nicht in Gestalt wahrer Salze vorliegen, während die nicht extrahierbaren Phenole solche bilden. Er schliesst daher auf eine verschiedene Konstitution der beiden Phenolgattungen, was er auch durch die Verschiedenheit ermittelter Konstanten bewiesen zu haben glaubt. Die Säurenatur der ausziehbaren Phenole soll durch Seitenketten abgeschwächt sein und seine Beobachtungen sollen einen Zusammenhang dieser Phenole mit den asphaltartigen und huminsäureartigen Stoffen vermuten lassen. Pfaff und Kreutzer[1] finden im Braunkohlenteerleichtöl /Fraktion 100-200°/ 2.2 % Ketone, in Braunkohlentreibölen /Fraktion 180 - 320°/ 3.3 % Ketone und im dunkeln Paraffinöl 4.5 % Ketone. Pfaff[2] hat ferner Thiophene in den Teerdestillaten nachgewiesen. Vollmer[3] hat aus der Fraktion 160 - 170° ein Picolin, Lutidin und symetrisches Collidin als Quecksilbersalze abgeschieden. Ferner hat er aus der Fraktion 250 - 255° Chinolin, Isochinolin, ein Monomethylchinolin, drei isomere Dimethylchinoline und ein Trimethylchinolin in Form von Pikraten gewonnen.

Bei all diesen Untersuchungen wurde der eingehenderen Untersuchung der Phenole wohl aus dem Grunde weniger Aufmerksamkeit beigemessen, da die Phenole des Teeres in den meisten Fällen als lästiges

---

1/ Z.f.angew.Chem.36 /437/,Pischer,Die Umwandlg.d.Kohle in Oele
2/ Z.f.angew.Chem.36 /437/
3/ Zeitschrift "Braunkohle" Nr.27 /1924/

001316

001726

Nebenprodukt der Teerverarbeitung empfunden wurden, dessen Beseitigung nur Kosten verursachte, aus welchem sich jedoch auf rentable Weise kein marktfähiges Wertprodukt herstellen liess. Die restlose Trennung isolierter Bestandteile des Phenolgemisches - wie etwa der Kresole - von den in allen Fraktionen auftretenden resinogenen Phenolen, welche infolge ihrer leichten Oxydationsfähigkeit sehr bald starkes Nachdunkeln verursachten, gestaltete sich durch die erforderlichen Operationen /Oxydation der alkalischen Auszüge durch Einblasen von Luft und Redestillation nach Abscheidung u.dgl./ so teuer, dass man im Grossbetriebe in den meisten Fällen von einer Reinigung und Verarbeitung der beim Waschen der Gasöle mit Natronlauge abfallenden Phenolatlaugen absah und dieselben lediglich zur Imprägnierung von Grubenholz verwendete. Nur auf diese Weise ist es daher wohl zu erklären, dass sich verhältnismässig wenige Arbeiten mit dem - an der Gesamtmenge der im Teere vorkommenden Phenole gemessen - geringen Vorkommen des Brenzkatechins beschäftigen und dass sich dieselben fast durchwegs auf sein Vorkommen im Schwelwasser beziehen, dessen Unschädlichmachung bis zur Gegenwart eine ziemlich offene Frage für die Teerindustrie geblieben ist.

Die am häufigsten zitierte Arbeit dieser Art ist wohl jene von Rosenthal 1/ welcher bei Untersuchung des Schwelwassers ausser Alkoholen, Aldehyden, Ketonen,

1/ Z.f.angew.Chemie 14 /665/, 16/221-22/ Braunkohle 4/567/; C 1903/1/902/

001217

Nitrilen, Essigsäure und anderen Säuren, Pyridinen und Phenolen auch Brenzcatechin vorfand und zwar von keiner der genannten Verbindungen mehr als 0.1 %. Rosenthal beschreibt gleichzeitig die Art der Feststellung der einzelnen Säuren, von welchen er Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure auf dem Wege über die Aethylester isolieren konnte, indem er letztere nach der Fraktionierung verseifte und die Säuren in Form der Silbersalze abschied. Er vermutet, dass noch Capron-, Oenanthyl- und Pelargonsäure anwesend waren.

Mit der Feststellung des Brenzcatechins im Schwelwasser beschäftigt sich ferner ein älteres Referat Börnstein's 1/ welcher den erschöpfenden ätherischen Auszug des Teerwassers mit Natronlauge ausschüttelt, die erhaltene Lösung in verdünnte Schwefelsäure giesst und neuerlich ausäthert. Aus dem bei Destillation des Aetherrückstandes erhaltenen, kristallinisch erstarrenden Destillate und durch Fällung der öligen Anteile mit Bleiazetat isoliert Börnstein das Brenzcatechin.

Eine Feststellung, welche sich auf das Vorkommen des Brenzcatechins im Teere bezieht, stammt von Schulz u. Prunet 2/, welche über eine neue Reaktion von Tieftemperaturteer berichten. Eine konzentrierte-wässrige Lösung von Kaliumoxalat, die mit wenigen Tropfen Eisenchlorid versetzt ist, gibt beim Schütteln mit Urteer eine indigoblaue Färbung, die bei Zusatz von Schwefelsäure zitronengelb, bei Zusatz von

1/ C 1906/II /921/, B.35 /4324-25/.

2/ Bull.Soc.Chim.35 /638-41/, Fürth Braunkohle.

001818

Alkali dagegen wieder hergestellt wird und mit überschüssigem Alkali in Rot umschlägt. Diese Reaktion tritt mit allen o-Dioxyphenolen im besonderen Falle mit Brenzcatechin ein.

Besonders eingehend berichtet über die Isolierung des Brenzcatechins aus Teerwasser und Tieftemperaturteer in einem Referate über die Phenole des Tieftemperaturteeres W. Gluud 1/ welcher durch Ausschütteln des Teeres mit verdünnter Salzsäure eine Ausbeute von 0.6 % Brenzcatechin /gerechnet auf Teer/ erhalten konnte.

Trotzdem also, wie aus oben gebrachten Referaten hervorgeht, das Vorkommen des Brenzcatechins in den verschiedenen Schwelprodukten bereits seit langem bekannt war, wurden doch nur in ganz wenigen Fällen Versuche zu seiner technischen Gewinnung gemacht. Die Ursache hiefür liegt vermutlich in dem Umstande, dass sich das Brenzcatechin in den verschiedenen Abwässern und Produkten zwar leicht qualitativ nachweisen lässt, dass es aber stets nur durch Verfahren zu isolieren war, die an sich technisch durchführbar erschienen, aber bei der verhältnismässig geringen Ausbringung bei Anwendung eines komplizierten Arbeitsganges und Verwendung teuerer Hilfsstoffe kaum Aussicht auf Wirtschaftlichkeit boten.

Der erste in dieser Hinsicht gemachte Versuch - die Gewinnung von Brenzcatechin aus dem Schwelwasser - wurde im Jahre 1893 von der Grube Messel in einem

1/ Ges.Abhdlgen.z.Kenntn.d.Kohle Bd.3 /70 - 73/

Patente 1/ niedergelegt. Das Patent spricht nur von Lösungen und hat folgendes Verfahren zum Gegenstande: "Die Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Ueberschusse von Bleisulfatpaste angerührt und so lange kohlensaures Natron zugegeben, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagiert und diese Reaktion auch nach längerem Stehen behält. Dadurch, dass man kohlensaures Natron statt Natronlauge verwendet, trennt man von Resorcinblei und den Bleiverbindungen der Phenole, welche unter Bildung von kohlensaurem Blei durch kohlensaures Natron zerlegt werden, während Brenzcatechinblei von demselben nicht angegriffen wird. Im Falle der Verwendung von Natronlauge soll sich die Reaktion

$$C_6H_4/OH/_2 + 2\ NaOH + PbSO_4 = C_6H_4/OPb/ + Na_2SO_4 + 2\ H_2O$$

quantitativ vollziehen. Bei Zerlegung der Bleiverbindung durch Schwefelsäure wird das Fällungsmittel in zu erneuter Verwendung geeigneter Form quantitativ wiedergewonnen. Bei den grossen Wassermengen, welche im Schwel- und Destillationsbetriebe unter Umständen anfallen, bei der starken Verunreinigung derselben durch die verschiedensten Begleitstoffe und nicht zuletzt bei der geringen Konzentration dieser Brenzcatechinlösungen ist es wohl ohne weiteres verständlich, dass sich eine solche chemische Behandlung der Abwässer nicht durchsetzen konnte. Müssten aber Teer oder deren Destillate erst noch gewaschen werden, um die für das Verfahren

1/ D.R.P. Nr. 68944 erteilt 12.IV.1893, erloschen Oktober 1895, Friedländer 3 /844/.

- 081320

erforderliche Lösung zu erhalten - denn schliesslich ist der grössere Anteil des Brenzkatechins im Teere, bezw. dessen Destillaten enthalten - so könnte von einer Wirtschaftlichkeit diesss Verfahrens nicht die Rede sein.

Eine interessante Methode zur Isolierung des Brenzkatechins aus dem Aether-Extrakte des Teerwassers, bezw. eines wässrigen Auszuges aus Tieftemperaturteer durch Fällung als Kalksalz stammt aus dem Kaiser-Wilhelmsinstitute Mühlheim-Ruhr und wird in der oberwähnten Arbeit von Gluud 1/ geschildert.

Das Teerwasser wird angesäuert, dreimal ausgeäthert, die ätherische Lösung des extrahierten Oeles hierauf mit 40%iger Calciumchloridlösung und konzentrierter Ammoniaklösung durchgeschüttelt. Die Mischung wird zentrifugiert, der Aether vom Kristallbrei abgegossen. Der Kristallbrei und die wässrige Flüssigkeit werden schnell mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und man trennt von dem abgeschiedenen Oele. Die abgezogene wässrige Flüssigkeit wird dreimal mit Aether ausgeschüttelt und aus dem Abdampfrückstand des Aetherextraktes das kristallisierende Brenzcatechin abgesaugt. Auf gleiche Weise isoliert Gluud das Brenzcatechin aus Tieftemperaturteer, indem er den Teer mit verdünnter Salzsäure ausschüttelt und diese Lösung ebenso behandelt wie das Teerwasser.

1/ Ges.Abhdlgen.z.Kenntn.d.Kohle-Bd.3 /70 - 73/.

Da auch bei dieser Methode das Extraktionsmittel und die Hilfsstoffe nicht zu entbehren sind, würde sich dieselbe zu einem grosstechnischen Verfahren kaum ausbauen lassen. Hierzu kommt noch, dass das Kalksalz des Brenzcatechins ausserordentlich oxydabel ist 1/ und sich schon nach wenigen Minuten vollkommen verfärbt. Ein auf dieser Basis arbeitender grosstechnischer Prozess müsste daher die erforderlichen Operationen wie Absaugen oder Abschleudern in einer Atmosphäre sauerstofffreien Gases vornehmen, wodurch überdies kostspielige Apparaturen erforderlich würden.

Ein weiterer - mir durch private Mitteilung bekanntgewordener - Versuch befasste sich damit, aus den schweren, phenolreichen Teerölen, wie sie bei Behandlung von Braunkohlenteerdestillaten mit einem gewissen Prozentsatze von Mineralsäuren abgeschieden werden 2/ durch Auswaschen mit Wasser, verdünnter Natronlauge oder Sodalösung eine Brenzcatechinlösung zu gewinnen, aus welcher hierauf durch Extraktion oder Fällung nach den Patente der Grube Messel das Brenzcatechin gewonnen werden sollte. Bei Überprüfung dieses Verfahrens zeigte sich jedoch, dass eine solche Waschung der Oele ausserordentlich grosse Mengen von Waschflüssigkeit erforderte, um eine nur einigermassen lohnende Extraktion des Brenzcatechins zu erzielen. Ueberdies wurden

1/ Böttinger, B.28 /327/

2/ Schulz, studie monografická dehtu, französische Patentschrift 633542

081322

hiebei die schweren Braunkohlenteeröle, deren Dichte bei etwa 1.045 liegt, durch den Waschprozess derart wasserhältig, dass sie einer unmittelbaren Verwendung als Imprägnieröl ohne Redestillation nicht mehr zuzuführen waren. Aus den angeführten Gründen kommt daher wohl auch diese Methode, als Grundlage für ein grosstechnisches Verfahren nicht in Betracht.

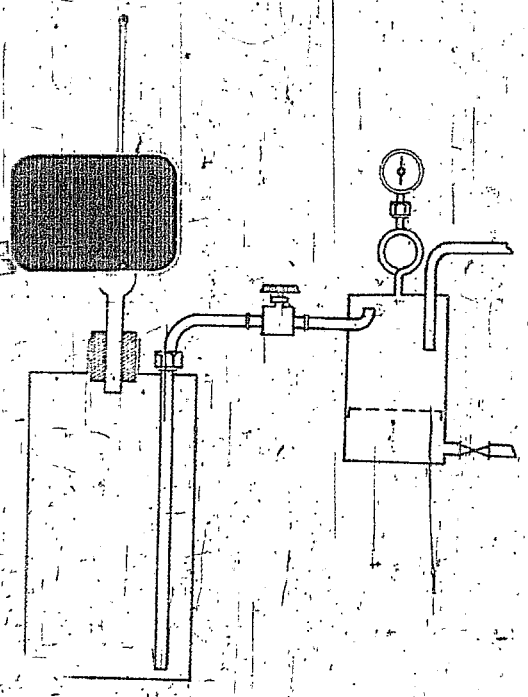
001233

II. PROBLEMSTELLUNG UND AUSARBEITUNG DES VERFAHRENS.

Da die bisherigen Versuche zur Gewinnung des Brenzcatechins - wie in der Einleitung berichtet - keine Basis für eine grosstechnische Gewinnung desselben aus den Braunkohlenteeren schaffen konnten, haben sich die in den letzteren enthaltenen Mengen des Brenzcatechins, welche bei Teeren aus böhmischer Braunkohle bis zu 0.5 % betragen können, bisher der Erfassung entzogen. Da aber der Preis des synthetisch aus Phenol hergestellten Präparates sehr hoch liegt, lag es demnach sehr nahe, ein Verfahren zu schaffen, welches es ermöglicht, den Braunkohlenteeren das Brenzcatechin ohne kostspielige Operationen und - in Anbetracht der grossen Mengen des Ausgangsmateriales und der verhältnismässig kleinen Mengen des Endproduktes - vor allem ohne Verwendung teurer Chemikalien zu entziehen.

Als Grundlage für die Ausarbeitung des neuen Verfahrens diente eine Beobachtung, welche gelegentlich einer wissenschaftlichen - nochnicht abgeschlossenen - Arbeit im organisch-chemischen Laboratorium der deutschen technischen Hochschule in Prag über die Kondensation mehrwertiger Phenole mit mehrbasischen organischen Säuren gemacht wurde. Bei dieser Arbeit wurde die Dampfflüchtigkeit des Brenzcatechins vorteilhaft dazu benützt, die

Fig.1



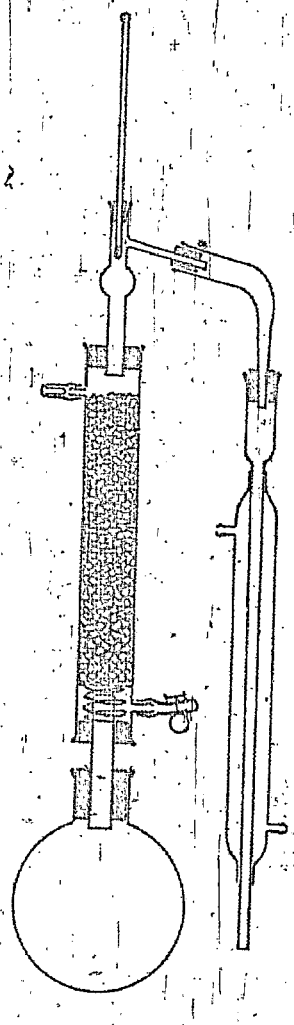


Fig.2

Fig.2

001325

erhaltenen Kondensationsprodukte von vorhandenen überschüssigen Brenzkatechin zu befreien. Es lag daher nahe, den Versuch zu machen, diese Erfahrung für die Gewinnung des Brenzcatechins aus Teeren und Teerprodukten zu verwerten. Der Gang dieser Versuchsarbeiten wird im folgenden wiedergegeben.

a/ Die zur Untersuchung verwendeten Braunkohlenteere wurden zunächst in einer Destillationsblase entwässert. Die nunmehr von dem bis 105° übergehenden "Teerwasser" befreiten Teere wurden hierauf bei ansteigender Temperatur mit gespannten Dämpfe behandelt und die jeweiligen Temperaturen der destillierenden Dämpfe kontrolliert. Die Versuchsapparatur wird in Fig. 1 dargestellt.

Um gleichzeitig eine Kontrolle der in dem Kondenswasser enthaltenen Brenzcatechinmengen durchführen zu können, wurde die Temperatur der destillierenden Dämpfe in Intervallen von fünf zu fünf Grad von anfänglich 110° bis auf 200° gesteigert und in jedem Temperaturintervall eine Probe von vier Tropfen des destillierenden Kondenswassers genommen. Diese Proben wurden in Messgläsern von gleicher lichter Weite mit je 4 ccm Wasser verdünnt und mit einem Tropfen 4%iger Eisenchloridlösung versetzt. Auf diese Weise war es möglich, an den auf einer weissen Prozellanplatte stehenden Proben Anstieg und Abnahme des Brenzcatechingehaltes im Destillate festzustellen. Zwecks annähernder Erkennung des tatsächlichen Brenzcatechingehaltes wurden

091226

Lösungen von Brenzcatechin in Konzentrationen von 0.1 % bis - um je ein Zehntelprozent ansteigend - zu 1 % hergestellt und hievon je vier Tropfen in oberwähnter Verdünnung zum Vergleiche herangezogen.

Bei dieser Versuchsanordnung konnte die auffallende Wahrnehmung gemacht werden, dass das anfallende Kondenswasser den grössten Brenzcatechingehalt/etwa 0.9 % bis 1%/ aufwies, wenn die Temperatur der destillierenden Dämpfe bei 140° gehalten wurde. Es scheint also, als ob die Dampfflüchtigkeit des Brenzcatechins bei dieser Temperatur ein Optimum erreichte, denn die Abnahme der Farbintensität bei der Eisenchloridreaktion kurz unterhalb 140° und oberhalb dieser Temperatur kam ziemlich auffallend zum Ausdrucke. Wurde die Temperatur ständig bei 140° gehalten, so fand eine Abnahme der Färbungstärke erst nach Entnahme von 40 % bis 50% Kondenswasser, gerechnet auf die Teermenge statt. Um nunmehr eine verlässliche Kontrolle dieser Feststellung durchführen zu können, wurden gleiche Mengen des gleichen Teeres in den oberwähnten Temperaturintervallen von 5 zu 5° stets derart mit Dampf behandelt, dass das aus dem eingeblasenen Dampfe resultierende Kondenswasser 40 % der Teermenge betrug. Die Untersuchung des jeweils erhaltenen Kondenswassers, welche wie weiter unten berichtet ausgeführt wurde, ergab, dass tatsächlich bei Einhaltung einer Temperatur von 140° während des ganzen Prozesses die höchste Ausbringung an Brenzcatechin /0.3 % gerechnet auf Teer, 0.75 % gerech-

001827

net auf Kondenswasser/ erzielt werden konnte, während dieselbe bei Steigerung der Temperatur /bis 0.12 % gerechnet auf Teer, 0.3 % gerechnet auf Kondenswasser/ und ebenso bei Einhaltung von Temperaturen unter 140° /bis 0.07 % gerechnet auf den Teer, 0.18 % gerechnet auf Kondenswasser/auffallend zurückging.

Da zunächst ein gewisser Widersinn darin zu liegen schien, dass bei höherer Temperatur eine geringere Dampfflüchtigkeit des Brenzcatechins stattfinden und infolgedessen eine geringere Ausbringung erzielt werden sollte, wurde die Ursache für die Abnahme des Brenzcatechingehaltes im Kondenswasser bei Steigerung der Temperatur über 140° darin gesucht, dass bei Temperaturen über 140° schon wesentliche Mengen öligen Destillates mit übergehen, welche das Brenzcatechin der wässrigen Lösung entzögen. Es wurde daher der Brenzcatechingehalt des bei 165° übergehenden Dampfkondenswassers /40 % des Teeres/ und des mit übergegangenen Destillates/ durch Auswaschen/ festgestellt. Die Gesamtsumme dieser Ausbringung lag jedoch unter jener, welche aus 40 % Kondenswasser bei 140° erhalten worden war.

Eine Begründung dieser auffallenden Erscheinung etwa durch Ermittlung der Dampfdruckkurve wässriger Brenzcatechinlösungen konnte bisher mangels geeigneter Einrichtungen im Betriebslaboratorium nicht erbracht werden.

Dass auch die Intensität der Dampfbehandlung eine grosse Rolle spielt, ging

001328

daraus hervor, dass bei Durchführung der Destillation in einem System von Kolonnen /in deren jede der gespannte Dampf eintritt/ die Ausbringung an Brenzcatechin auch bei Verwendung wesentlich geringerer Dampfmengen /etwa 20 % gerechnet auf Teer/ fast ebenso hoch erhalten werden kann, wie bei einer Behandlung mit 40% Dampf im Blasensystem. Auch hier ist jedoch die Einhaltung einer Temperatur von 140° im Endsystem von grossem Einflusse, wenn sich das bei dieser Destillationsart auch nicht so scharf ausprägt und nicht so einwandfrei nachweisen lässt, wie bei Durchführung der Versuche im Blasensystem.

b/ Die Weiterverarbeitung der durch die Behandlung des Teeres mit Dampf erhaltenen Brenzcatechinlösung gestaltete sich sehr einfach. Das erhaltene Kondenswasser wurde von mitgerissenen öligen Anteilen nach kurzem Absitzen abgezogen und - ohne vorhergehende Filtration - bis zur Wasserfreiheit des Rückstandes in der aus Fig. 2 ersichtlichen Apparatur abdestilliert. Um zu verhindern, dass wesentliche Mengen von Brenzcatechin mit dem abziehenden Wasserdampfe verloren gehen könnten, wurde in die Destillation ein kurzer Kolonnenaufsatz eingeschaltet, welcher sich durch Füllung eines Liebig'schen Kühlermantels mit Ringen oder erbsengrossen Koksstückchen leicht herstellen lässt.

Als Destillationsrückstand blieb eine schwarzbraune, teerartige Masse /etwa 8 % der Kondenswassermenge bei Verarbeitung

001329

von Teeren aus Kohlen des Dux-Brüx-Falkenauer Revieres/ von eigentümlichem Geruche, auf welcher sich nach längerem Stehen an der Oberfläche eine Paraffinschicht mit grünlich-blauer Fluorescenz abschied. Dieser Destillationsrückstand wurde nunmehr einer Redestillation unterworfen und in die Fraktionen 110 - 230, 230 - 265 und 265 - 275° zerlegt, wobei in der Fraktion 230 - 265° die Hauptmengen des Brenzcatechins übergingen. Nach einigen Stunden kristallisierte aus dieser Fraktion das Brenzcatechin ohne vorherige Impfung aus, indem die ganze Oelmenge zu einem hellgelben Kristallbrei erstarrte. Bei einigen Teeren, namentlich solchen mit einem hohen Paraffingehalte, schied sich auch in dieser Fraktion etwas Paraffin an der Oberfläche ab, wodurch die Kristallisation stets wesentlich verzögert wurde. Nach Entfernung der Paraffinschicht trat die Kristallisation jedoch in der Regel sofort ein. Da auch in dieser Fraktion die resinogenen Phenole auftraten, wurde durch diese sehr bald ein Nachdunkeln des Kristallbreies verursacht, wenn derselbe nicht unmittelbar nach Beendigung der Kristallisation aufgearbeitet werden konnte.

Die Weiterverarbeitung geschah durch Zentrifugieren oder Abnutschen. Als Deckmittel wurde Benzol verwendet; Tetrachlorkohlenstoff scheint bei den in Frage kommenden niederen Temperaturen nicht die gleiche lösende Wirkung auf die Verunreinigungen auszuüben.

001380

Das nach dem Absaugen und ein- bis zweimaligen Decken gewonnene Brenzcatechin war vollkommen trocken, aber noch gelb oder grau gefärbt, während das Abschleudern in einer zu diesem Zwecke umgebauten Milchzentrifuge ein vollständig weisses Produkt ergab. Das so gewonnene technische Erzeugnis besass jedoch stets noch einen intensiven "Teer"-Geruch und färbte sich im Laufe mehrerer Wochen selbst unter Luft- und Lichtabschluss dunkelgrau bis violett. Der Schmelzpunkt lag zwischen 89° und 97°. Beim Auflösen dieses rohen Brenzcatechinproduktes in Wasser schieden sich geringe Mengen öliger Stoffe /bis zu 1 %/ und etwas Paraffin in Flocken /bis zu 1 % / ab. Beim Abpressen mittels Filterpapieres traten noch Oelflecke auf. /Ein Muster des technischen Präparates liegt bei/.

Der Vorlauf bis zum Beginne der Brenzcatechinfraktion bestand aus einem öligen Destillate von eigentümlichen Geruche. Er wurde durch wiederholte fraktionierte Destillation weiter getrennt. In der bis 120° übergehenden Fraktion konnte durch Versetzen des neutralisierten wässrigen Auszuges mit Eisenchlorid und Kochen, sowie durch Erhitzen des Abdampfrückstandes mit Arsentrioxid /Kakodylreaktion/ Essigsäure nachgewiesen werden. Die nach wiederholter Fraktionierung schliesslich bei 130° übergehende Teilfraktion von konstantem Siedepunkte stellte eine leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit von durchdringend pfefferminzartigen Geruche dar, in welcher mit Rücksicht auf den Siedepunkt und den charak-

001331

teristischen Geruch Cyclopentanon vermutet wurde. Der über 130° übergehende Anteil bestand in der Hauptmenge anscheinend aus flüssigen Paraffinkohlenwasserstoffen, welche nach intensiver Behandlung mit conzentrierter Schwefelsäure /zur Entfernung ungesättigter Verbindungen/ und Natronlauge /zur Entfernung saurer Bestandteile/, sowie Oxydationsversuchen /Kaliumbichromat-Schwefelsäure/ als wasserhelle, ölige Flüssigkeit mit starker blauer Fluorescenz und akroleinartigem Geruche zurückblieben.

Die gesamte Vorlauffraktion, also von etwa 120° bis 230° enthielt noch etwa 20 % Brenzcatechin, welches bei Redestillation derselben aus den von 230 bis 260° übergehenden Anteilen kristallisierte.

Der Nachlauf /über 260° bis etwa 278°/ und die beim Absaugen, bezw. Abschleudern anfallende Mutterlauge wurden vereinigt. Das auf diese Weise erhaltene Produkt unterschied sich ausser durch den Geruch und die Abscheidung von Paraffin an der Oberfläche wenig von einem an Harzen und Phenolen reichen Generatorteeröl./ Spez. Gewicht 1.03, Stockpunkt - 3°/. Der Gehalt an alkalilöslichen Verbindungen schwankte stark zwischen 40 und 65 % /ermittelt im Karbolometer/. Nachlauf und Mutterlauge wurden daher zu Beginn der grosstechnischen Erzeugung zunächst stets dem Heizöl zugefügt, fanden aber später zur Reinigung des technischen Brenzcatechinproduktes Verwendung.

001232

worüber weiter unten /Absatz c/ berichtet wird.

Der Rückstand welcher nach Abnahme der Destillate bis etwa 280° in der Blase verblieb, bestand aus einem stark glänzenden, schwarzen Pech mit rotbraunen Strich von Schmelzpunkte 80/90° n.Krämer-Sarnow, welches ausserordentlich spröde war und sich nahezu restlos in starkem Alkohol löste. Dasselbe könnte daher vielleicht Verwendung in der Lackindustrie finden, zumal versuchsweise damit hergestellte Lacküberzüge sich als widerstandsfähig gegen atmosphärische Einflüsse erwiesen. Der in der Blase verbleibende Pechrückstand neigt stark zur Koksbildung, sodass sich gegen Ende der Destillation eine sorgfältige Kontrolle notwendig macht.

Bei der Destillation des Abdampfrückstandes konnte die auffallende Wahrnehmung gemacht werden, dass durch die kurz vor Beginn der Brenzcatechinfraktion und zwar bei etwa 220° übergehenden Dämpfe die Glasteile der Apparatur stark angegriffen wurden. Die Destillationsaufsätze erwiesen sich nach wenigen Operationen als stark glatt geätzt, während die Thermometer matt geätzt wurden und nach kurzer Zeit bis zur Zerstörung angegriffen waren. In der nächstliegenden Annahme, dass es sich hier um eine Fluorverbindung handeln könnte, wurden in Grossbetriebe die Thermometer der Blasendunstleitungen mit kupfernen Schutzhüllen versehen, doch waren auch diese

021033

nach kurzer Zeit zerstört. Bisher war es jedoch noch nicht möglich, den unbekannten Stoff auf dem Wege über die anscheinend entstehende Kupferverbindung zu isolieren.

c/ Da das auf obgeschilderte Weise erhaltene technische Produkt wegen seiner Färbung und des ihm anhaftenden Geruches als Verkaufsprodukt zu unansehnlich schien, wurde es zur weiteren Reinigung einer Redestillation unterworfen. Da aber das Brenzkatechin gegen Ueberhitzung sehr empfindlich ist und eine Einschränkung der Heizfläche der Blase durch Verkleinerung des unteren Feuerzuges sich in dem erforderlichen Masse nicht ausführen liesse, wurden demtechnischen Brenzcatechinprodukte vor Beginn der Destillation etwa 10 % seiner Menge Weissparaffin zugesetzt. Hiedurch wurde erreicht, dass trotz Uebertreibens von etwa 95 % des zur Redestillation gelangenden Brenzcatechins Zersetzung und Koksbildung vermieden werden konnten. Der aus dem höhersiedenden Paraffin bestehende Blasenrückstand konnte nach Beendigung des Prozesses abgelassen werden, um ihn der unnötigen Weitererhitzung durch das heisse Mauerwerk der Feuerung zu entziehen. Auf diese Weise konnte das Paraffin wiederholt zum gleichen Prozesse verwendet werden, sodass ein einmaliger Zusatz von 10 % Paraffin für acht bis zehn Operationen ausreichte, bevor dasselbe vor Weiterverwendung einer Reinigung durch Waschung mit Natronlauge und Schwefelsäure und einer Redestillation unterzogen werden musste.

001234

Das bei der Redestillation übergehende Brenzcatechin erschien in den ersten Anteilen /240 - 245°/ rein weiss, später rosa und zuletzt rot. Es wurde noch warm mit 45 % seiner Menge Benzol oder 80 - 90 % Tetrachlorkohlenstoff vermischt und mittels indirekter Dampfheizung auf etwa 60° angewärmt. Nach dem Abkühlen kristallisierte das Brenzkatechin in kleinen Blättchen und ergab nach dem Absaugen und einmaligem Decken mit Benzol ein rein weisses Produkt, dessen Schmelzpunkt in der Regel bei 103 bis 103.5° lag. Beim Auflösen in Wasser schieden sich noch etwa 0.2 bis 0.5 % Paraffin in Flocken aus. Der Geruch war noch deutlich teerartig. Erst nach wochenlangem Stehen am Lichte nahm das sorgfältig abgesaugte Produkt eine orangegelbe Färbung an, die sich jedoch auch nach Jahresfrist nicht vertiefte. /Probe liegt bei/.

d/ Obzwar das nach c/ erhaltene Produkt bereits ein recht ansehnliches Handelspräparat darstellte, waren der ihm noch anhaftende Geruch und die leichte Verfärbung für manche Zwecke störend. Um mit dem synthetisch erzeugten Brenzcatechin, - welches mit Ausnahme der "technischen" Qualität - völlig geruchlos in den Handel kommt, konkurrieren zu können, wurden in dieser Hinsicht eingehende Versuche angestellt.

Die nächstliegenden Versuche, ein geruchloses, rein weisses Produkt durch Umkristallisieren oder durch Sublimation zu erzielen, an welchen sich auch zwei Fachfirmen beteiligten, führten zu keinem

Resultate. Das Endprodukt war in einzelnen Fällen wohl weiss, verlor jedoch den charakteristischen Geruch nicht und dunkelte in der Regel rasch nach.

Ein recht ansehnliches Produkt konnte erhalten werden, wenn man das nach c/ gereinigte Brenzcatechin in Benzol löste und sodann durch Vermischender Lösung mit der gleichen Menge Benzin wiedef ausfällte. Das auf diese Weise erhaltene Präparat war vollkommen weiss und der ihm anhaftende Geruch sehr schwach, doch wäre dieses Verfahren im Grossbetriebe wegen der anfallenden Mengen eines Benzol-Benzingemisches im Verhältnisse 1 : 1, für welches sich schwerlich eine Verwendung hätte finden lassen, nicht anwendbar gewesen.

Auch durch Auflösen in Wasser, Fällen als Bleisalz und Redestillation des nach Zerstörung des Bleisalzes mit Aether ausgezogenen Brenzcatechins wurde nur ein braunes Produkt von merkwürdigem, intensivem Geruche erhalten.

Von der Vermutung ausgehend, dass es sich bei den lästigen Riechstoffen um Aether zehrwertiger Phenole - wie etwa des Pyrogallols - handeln dürfte, wurde nunmehr versucht, durch Behandeln mit Mineralsäuren in der Wärme diese Riechstoffe zu zerstören. Zu diesem Zwecke wurde das nach c/ gewonnene Brenzcatechin in conz. wässriger Lösung mit Mineralsäuren bei Siedetemperatur behandelt, zum Kristallisieren gebracht, redestilliert und aus Benzol umgelöst.

001136

Zunächst wurde ein solcher Reinigungsversuch mittels Salzsäure vorgenommen. Das Endprodukt war jedoch olivebraun gefärbt und besass einen zwar veränderten aber gleichwohl intensiven Geruch.

Dagegen ergab die Behandlung mit Schwefelsäure ein befriedigendes Resultat. Das Brenzcatechin wurde in der gleichen Menge Wassers gelöst und die Lösung mit 10 % im Verhältnis 1 : 5 verdünnter Schwefelsäure versetzt. Hierauf wurde zum Sieden erhitzt und zehn Minuten lang gekocht. Aus der erkaltenden Lösung schieden sich über Nacht, etwa 58 % des Brenzcatechins in grossen, rosafarbenen, rhombischen Prismen ab. /Probe liegt bei/. Schon während des Kochens der Lösung verschwand der "teerartige" Geruch. Die von den Kristallen abgeschleuderte Mutterlauge wurde auf etwa 60 % ihres Volums eingeengt, worauf weitere 38 % des Ausgangsmateriales in etwas dunkler gefärbten Nadeln auskristallisierten. Die vereinigte, abgeschleuderte und mit kaltem Wasser gedeckte Kristallmasse wurde der Redestillation unterworfen. Das mit einem Gesamtverluste von etwa 8 % gewonnene Destillat wurde aus Benzol umgelöst und ergab nach dem Abschleudern kaum wahrnehmbar gefärbte Kristalle. Gemahlen ergaben dieselben ein rein weisses Pulver, welches nach mehrstündigem Lüften bei 40 - 45° geruchlos war und blieb. Als hervorragend erwies sich die Lichtbeständigkeit dieses Präparates, welche in glei-

001337

chem Masse an keinem "chemisch reinen" synthetischen Produkte festgestellt werden konnte. Ungefähr elf Monate in gewöhnlicher Glasflasche an vollem Tageslichte aufbewahrt, veränderte sich die rein weisse Farbe durchaus nicht, während ein unter gleichen Umständen dem Lichte exponiertes synthetisches Reinpräparat bereits nach zwei Monaten eine Verfärbung in Grau aufwies. Der Schmelzpunkt des auf diese Weise gereinigten Brenzcatechins lag bei 104°. /Muster liegt bei/.

001338

III. LABORATORIUMSVERSUCHE ZUR FRAGE DER HERKUNFT DES BRENZCATECHINS IN DEN TEEREN UND SCHWELWÄSSERN.

Das Vorkommen des Brenzcatechins in den Braunkohlenteeren und Schwelwässern legte die Frage nahe, ob dasselbe in der Braunkohle bereits vorgebildet vorhanden sei, oder erst bei den während der Verschwelung auftretenden höheren Temperaturen gebildet, bezw. freigemacht werde. In Anbetracht dessen, dass das Brenzkatechin unter Umständen als zu gewinnendes Wertprodukt von Bedeutung werden könnte, spielt diese Feststellung insoferne eine Rolle, als sich bei Lösung dieser Frage gewisse Richtlinien für die Art der Verschwelung geben liessen, um die Ausbringung durch Temperaturregelung in der Schwelzone zu verbessern. Ueber die in dieser Hinsicht aus den im folgenden geschilderten Untersuchungen abgeleiteten Folgerungen wird am Ende des Kapitels berichtet.

Für die erstere Annahme, dass das Brenzcatechin in der Kohle bereits vorgebildet vorhanden sei, könnte das Vorkommen desselben im Schwelwasser und die Erwägung, dass die Temperaturen beim Schwelbeginn verhältnismässig niedrig sind, in's Treffen geführt werden. Die im folgenden aufgeführten Arbeiten und Berichte, sowie die weiter unten gebrachten Versuchsergebnisse lassen jedoch den

1139

zweiten Fall wahrscheinlicher erscheinen.

Schon die vermutlich älteste Feststellung, welche sich mit dieser Frage beschäftigt 1/ scheint diese Vermutung zu rechtfertigen. An dieser Stelle wird gesagt : "Bei der Einwirkung schmelzender Alkalien auf Braunkohle entsteht Brenzcatechin und zwar ist es der bituminöse, in Aether lösliche Teil der Kohle, welcher zu dieser Bildung Veranlassung gibt. 2/

Ferner sind es zunächst die Arbeiten Erdmann's 3/ und Eller's 4/ welche infolge ihrer übereinstimmenden Feststellungen für die zweite Annahme sprechen. Erdmann stellt fest, dass die Phenole des Teeres bei der Destillation aus den Huminsäuren entstehen. Da andererseits Eller aus Brenzcatechin, Hydrochinon etc. künstliche Huminsäuren aufgebaut hat, deren chemische Eigenschaften jenen der natürlichen ziemlich nahekommen, so lässt sich wohl vermuten, dass auch bei der trockenen Destillation der Kohle aus dem Anteile der Huminsubstanz das Brenzcatechin entsteht. Dass Wachs und Harz als eigentliche Bitumenbestandteile an der Brenzcatechinbildung nicht beteiligt sein können, wird durch die Arbeiten von Graefe 5/ wahrscheinlich gemacht.

1/ Schinnerer u. Morawsky B.5 /185/

2/ C 1872 /265/

3/ Z.f.angew.Chem. 34 /309

4/ Brennstoffchem. II. /129/

5/ Brennstoffchem. III. /56/

Auch Schrauth führt in einer Veröffentlichung 1/ über die Struktur des Lignins das Brenzcatechin als Spaltprodukt des ersteren an, was aus den Arbeiten Melanders 2/ und Klasons 3/, welche Brenzcatechin und Vanillinsäure bei Spaltung des Lignins beobachtet haben, gleicherweise hervorgeht.

Um eine Stütze für die eine oder die andere der beiden eingangs erwogenen Annahmen zu finden, wurden mit der/böhmischen Braunkohle, deren Teer zu sämtlichen vergleichenden Versuchen verwendet worden war, nach Extraktion des Bitumens mittels Benzol bei 80° /Bitumengehalt auf trockene Kohle gerechnet: 1.24 %/ die folgenden Versuche vorgenommen :

1./ Um etwa vorgebildet vorhandenes Brenzcatechin zu extrahieren, wurden 100 g dieser Kohle mit 600 ccm zehnprozentiger Natronlauge drei Stunden lang unter Rückflusskühlung gekocht und der Kolbeninhalt nach einigem Absitzen über Glaswolle filtriert. Das Filtrat wurde hierauf mit Schwefelsäure angesäuert und von der sich abscheidenden schwarzen Fällung filtriert. Das nunmehr abfliessende, kaum gefärbte und klare Filtrat wurde mit Aether ausgezogen. Der nach dem Abtreiben

---

1/ Z.f. angew.Chem. 36 /149/
2/ C 1919, II /863/
3/ B.56 /302/.

des Aethers verbleibende Rückstand zeigte weder mit Eisenchlorid noch nach der Methode von Schulz und Prunet 1/ die Reaktion auf Brenzcatechin.

Da die Befürchtung, dass etwa vorhandenes Brenzcatechin durch das Kochen mit Natronlauge zerstört worden sein könnte, wohl aus dem Grunde nicht erwogen werden muss, als das Kochen auf den Rückflusskühler eine intensive Oxydation ausschloss, dürfte der Schluss berechtigt sein, dass das Brenzcatechin nicht vorgebildet in der Kohle vorhanden ist.

Die beim Ansäuern mit Schwefelsäure abgeschiedene Fällung, welche auch die alkalilöslichen Huminsäuren enthalten musste, wurde sorgfältig gewaschen und nach vorsichtigem Trocknen bei 105° einer zersetzenden Destillation unterworfen, bei welcher grosse Mengen Schwefeldioxyd auftraten. Lediglich das "Brack"-wasser gab mit Eisenchlorid eine - allerdings kaum wahrnehmbare und sogleich wieder verschwindende - Grünfärbung, doch war durch Ausäthern und Fällung mit Bleiazetat das Brenzcatechin nicht nachzuweisen. Da es sich demnach anscheinend nur um Spuren von Brenzcatechin handelte, wurde auf eine Wiederholung des Versuches in den hier erforderlichen Massstabe verzichtet. In den übrigen Destillaten liess sich mittels der Reaktion

---

1/ Bull.soc.chim.35 /638/

von Schale und mit Eisenchlorid im wässrigen Auszuge Brenzcatechin direkt nachweisen.

Zur Untersuchung blieb nun noch die sogenannte "Restkohle", die alkaliunlösliche Huminsubstanz, welche nach der Theorie von Fischer und Schrader [1] durch "Vergrösserung des Molekülls der Huminsäure - durch Wasserabspaltung oder Oxydation - aus Lignozer entsteht." Der bei der Filtration nach der Behandlung mit Natronlauge zurückbleibende Rückstand wurde nach gründlicher Waschung und vorsichtigem Trocknen der fraktionierten Destillation unterworfen. Während der wässrige Verlauf keine der gesuchten Brenzcatechinreaktionen gab, liess sich in der Fraktion, die über 200° überging und welche sowohl aus wässriger Flüssigkeit, wie auch aus öligen Anteilen bestand, das Brenzcatechin mittels der Eisenchloridreaktion, bezw. der Reaktion von Schulz mit Formol nachweisen. Zur quantitativen Bestimmung desselben wurde der gleiche Versuch mit 5 kg Kohle wiederholt und aus der gesammten Fraktion der Restkohle das Brenzcatechin ausgeschieden. Zu diesem Zwecke wurde die gesamte Fraktion /wässrige und ölige Anteile/ mit Wasser ausgeschüttelt und der wässrige Auszug nach der Methode von Grund [2] behandelt. Der Extrakt wurde bis zur Trockne eingedampft und der Aether ab-

1/ Brennstoffchem. II /31/ Fürth, Braunkohle

2/ Ges. Abhandlgen. z. Kenntn. d. Kohle Bd. 3 /20 - 23/.

031313

getrieben. Der zurückbleibende teerartige Rückstand wurde in Aether gelöst und mit der dreifachen Menge 40%-iger Calciumchloridlösung und der doppelten Menge conzentrierter Ammoniaklösung durchgeschüttelt. Von dem ausfallenden Kristallbrei wurde der Aether abgezogen, ersterer sofort mit conzentrierter Salzsäure angesäuert und die erhaltene Lösung durch ein Faltenfilter filtriert. Das saure Filtrat wurde wiederholt ausgeäthert und der Aether abgetrieben. aus dem Rückstande des Aethers, einem gelben Oele, kristallisierte über Nacht das Brenzcatechin in sehr kleinen Mengen aus, sodass der Kristallbrei einen wachsartigen Eindruck machte. Der Kristallbrei wurde hierauf in einem Goochtiegel, welchem zwei Scheiben Filterpapier eingelegt wurden, abgesaugt und zweimal mit Benzol gedeckt. Nach vierstündigem Verweilen im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure ergab sich eine Ausbringung von 0.18 g Brenzcatechin /0.002 % gerechnet auf Kohle/.

Dass dieses Ergebnis bei einer Zugrundelegung von etwa 7 % Teerausbeute aus der Kohle und einem Brenzcatechingehalte von etwa 0.5 % im Teere weitaus zu niedrig ausfiel, ist wohl vor allem auf den Mangel einer völlig exakten Arbeitsmethode zurückzuführen. Auf jeden Fall aber dürfte die Untersuchung es wahrscheinlich machen, dass der grösste Teil des im Braunkohlenteere enthal-

001241

tenen Brenzcatechins aus dem Anteile der Huminsubstanz stammen dürfte.

Wie und in welcher Form das Brenzcatechin aber in der Rostkohle vorhanden ist und auf welche Weise es bei Zerfall der Humins-ubstanz gebildet wird, diese Frage musste vorläufig offen bleiben.

2./ Um der Möglichkeit Rechnung zu tragen, dass das Brenzcatechin in Form einer lockeren Bindung - wie etwa einer esterartigen Bindung - in der Kohle vorhanden sein könnte, wurden weitere 100 g der Kohlenprobe mit 600 ccm im Verhältnisse 1 : 10 verdünnter Schwefelsäure drei Stunden lang auf dem Rückflusskühler gekocht und das gewonnene Filtrat ausgeäthert.

In dem Aetherrückstand und dem wässrigen Auszuge liess sich das Brenzcatechin weder nach der Methode von Schulz und Prunet, noch mittels der Eisenchloridreaktion nachweisen.

Das Ergebnis dieser Versuche lässt wohl den Schluss zu, dass das Brenzcatechin in den Molekülen der Huminsubstanz fest verankert ist und erst beim Zerfall derselben, wie dieser bei der zersetzenden Destillation eintritt, abgespalten wird. Beim Schwelvorgange würden an die Stelle der zersetzenden Destillation lokale Ueberhitzungen der abziehenden Destillate als Ursache des Zerfalles der Huminsubstanz zu betrachten sein. Der mir wiederholt begegnete Einwurf, dass bei Beginn der Entteerung im Schwel-

001245

prozesse die zu einer Zersetzung der Huminsubstanzen notwendige Temperatur gar nicht vorhanden wäre, wird wohl durch eine Veröffentlichung Frank's 1/ widerlegt. Frank konnte

031345

prozesse die zu einer Zersetzung der Huminsubstanzen notwendige Temperatur gar nicht vorhanden wäre, wird wohl durch eine Veröffentlichung Frank´s 1/ widerlegt. Frank kommt an dieser Stelle zu folgender Betrachtung: "Der Schwelteer wird bei der Koksbildung nicht durch Verdrängungsgase unter Ueberwindung nur kleiner Teildrucke aus der Kohle abgetrennt, sondern muss bei seiner Verdampfung den vollen Luftdruck überwinden. Er wird daher trotz aller scheinbaren Schonung an der Entstehungsstelle oder jedenfalls gleich darnach an sekundärer Stelle zur restlosen Verdampfung unter Ueberwindung des ganzen Luftdruckes der eventuell vorhandenen kleinen Ueberdrucke aus den Kondensationsvorlagen gezwungen, sodass eine erste Verkrackung des Rohteeres also bereits im Schwelofen vor sich geht."

Es kommt also wohl auch der scheinbare Widerspruch, welcher im Vorkommen des Brenzcatechins in den Schwelwässern und ersten Anteilen der Schwelprodukte zu liegen scheint, nicht als triftiger Einwand in Frage, da die von Frank erwähnte lokale Ueberhitzung der Schwelprodukte vermutlich die Zersetzung der Huminsubstanz bewirkt.

Ein gewisser Schluss auf den Einfluss, welchen die Art des Verschwelungsvorganges auf den Brenzcatechingehalt der Schwelprodukte nimmt, lässt sich auf Grund

1/ Z.f.angew.Chem. 36 /141/.

331246

der Feststellung ziehen, dass der Gehalt der Teere an Brenzcatechin in der Regel umso geringer gefunden wurde, je höher der Ammoniakgehalt des Teerwassers war. Dagegen schien die Menge der "resinogenen" Phenole bei Anstieg des Ammoniakgehaltes im Teerwasser zu wachsen. Ein ursächlicher Zusammenhang im vermehrten Vorkommen dieser Verbindungen lässt sich wohl dahingehend vermuten, dass lokal stark überhitzte Teere einen höheren Ammoniakgehalt aufweisen, als solche, welche in einem schonenderen Schwelprozesse gewonnen wurden. Der Einfluss der Temperatur in der Schwelzone auf den Ammoniakgehalt des Teeres wird sich aber - mutatis mutandis - auch auf den Gehalt an Brenzcatechin auswirken, denn die erwähnte lokale Ueberhitzung würde den Gehalt des Teeres an Brenzcatechin herabmindern, da letzteres gegen Ueberhitzungen sehr empfindlich ist und zur Zersetzung neigt.

Zusammenfassend kann also wohl gesagt werden, dass der Gehalt der Braunkohlenteere an Brenzcatechin stark abhängig von der Art des Verschwelungsvorganges sein wird. Ist die Erhitzung in der Schwelzone gering, so wird die Zersetzung der Restkohlesubstanz keine vollständige sein, ist dagegen eine starke Ueberhitzung d. Schwelprodukte möglich, so wird vielleicht ein Teil des Brenzcatechins zerstört werden. Es wird demnach nicht nur die Temperatur der Schwelzone, sondern auch die Art der Abführung der Schwelprodukte, somit auch d. System des Schwelofens hiefür massgebend sein und

001247

es werden sich für jedes System gewisse Temperaturoptima ergeben, wenn auf die Gewinnung von Brenzcatechin speziell Wert gelegt wird. Wenn auch die Provenienz der Rohstoffe in erster Linie massgebend bleibt, so werden andererseits auch die Vorgänge im Schwelofen oder Generator im Hinblicke auf das Gesagte gleichfalls von grundlegendem Einflusse sein.

Dass und wie weit der Gehalt an Brenzkatechin in den Schwelprodukten bei Erwägung der Wirtschaftlichkeit einer Schwelanlage in's Gewicht fallen kann, wird gelegentlich der Betrachtung über die Bedeutung des Verfahrens für die Verwertung der böhmischen Braunkohle im Anhange erörtert.-

Fig. 3

001 9

IV. DIE ANWENDUNG DES VERFAHRENS IN GROSSBETRIEBE.

1./ Bei diskontinuierlicher Destillation im Blasensystem:

Die Destillation des Braunkohlenteeres erfolgt zur Zeit noch grösstenteils aus schmiede- oder gusseisernen Blasen. Letztere werden fast ausschliesslich nur Destillation guter Schwelteere benützt, aus welchen kein Pech gewonnen werden, sondern die Destillation bis auf Koks geführt werden soll. Unsere böhmische Braunkohlenteerindustrie arbeitet in der Regel mit schmiedeeisernen Blasen vom Nutzinhalte zehntausend bis fünftausend Liter, wenn auch ausnahmsweise grössere oder kleinere Blasen zur Verwendung gelangen. Eine moderne Blasendestillations-Anlage /System Lück/ ist in der schematischen Zeichnung in Fig.3 dargestellt.

Die Blase wird aus dem Vorwärmer Vp mit vorentwässertem Teer gefüllt und hierauf frischer Dampf in den Vorwärmer gepumpt. Nach dem Anfeuern der Blase wird der im Vorwärmer befindliche Teer ständig im Kreislauf gepumpt, das heisst, aus dem Vorwärmer abgesaugt und in den Entwässerungsapparat E geführt, wo er bei U überläuft und nach dem Vorwärmer zurückfliesst. Durch die aus der Blase destillierenden Dämpfe, welche die Schlange im Entwässerungsapparate passieren müssen, wird der an

entwässernde Teer angewärmt und gibt einen Teil seines Wassers ab; der abziehende Wasserdampf wird im Kühler K_1 kondensiert und das Kondensat von Leichtöl und Wasser im Scheidetopfe St geschieden. Auf diese Wiese wird bei gleichzeitiger Vorkühlung der Blasendestillate der Rohteer zum Teile entwässert.

Die Destillationsdämpfe aus der Blase gelangen im Kühler K_2 zur vollständigen Kondensation und werden nach der Vakuumvorlage Va abgesaugt. Nach Beendigung der Destillation wird das als Blasenrückstand verbleibende Pech in den Pechkühler PK abgelassen und nach Kühlung abgeformt.

In den kleineren Destillationsanlagen wird der Teer gewöhnlich nicht vorentwässert, sondern direkt in die Blasen gepumpt und durch vorsichtige Beheizung vom Wasser befreit. Von etwa 110° an kann stärker gefeuert werden und die Temperatur steigt nunmehr rasch auf 200° an. Bis zu dieser Temperatur nimmt man das "Braunkohlenteerleichtöl" ab, dessen Mengen bei unseren phenolreichen Generatorteeren etwa 0.5 bis 1.5 % gerechnet auf Teer beträgt. Das über 200° anfallende Destillat wird gewöhnlich in einer Menge von 40 bis 45 % des Teeres als "Heizöl" gesondert aufgefangen. 50 bis 55 % des Rohmateriales bleiben als Hartpech vom Schmelzpunkte 65/75°/nach Krämer-Sarnow/ in der Blase zurück.

In den Gang eines solchen Destillationsprozesses lässt sich das neue Ver-

fahren sehr bequem einschalten. In die Blase wird ein spiralförmiges Dampfrohr Ds eingeführt, welches etwa 150 bis 200 mm über dem Diffuseurboden der Blase angebracht wird. Sobald die Temperatur der Destillatdämpfe nach Ueberwindung der "Wasserperiode" etwa 120° erreicht hat, tritt der Dampf des Dampfkessels nach Reduktion auf 4 atü und Einstellung mittels eines vor den Wasserabscheider Wa liegenden Ventiles – wodurch seine Spannung auf etwa 1½ atü einreguliert werden kann – in die Blase ein. Auf eine sorgfältige Entwässerung des Dampfes muss hiebei Wert gelegt werden, um ein explosionsartiges Ueberschäumen des Blaseninhaltes hintanzuhalten.

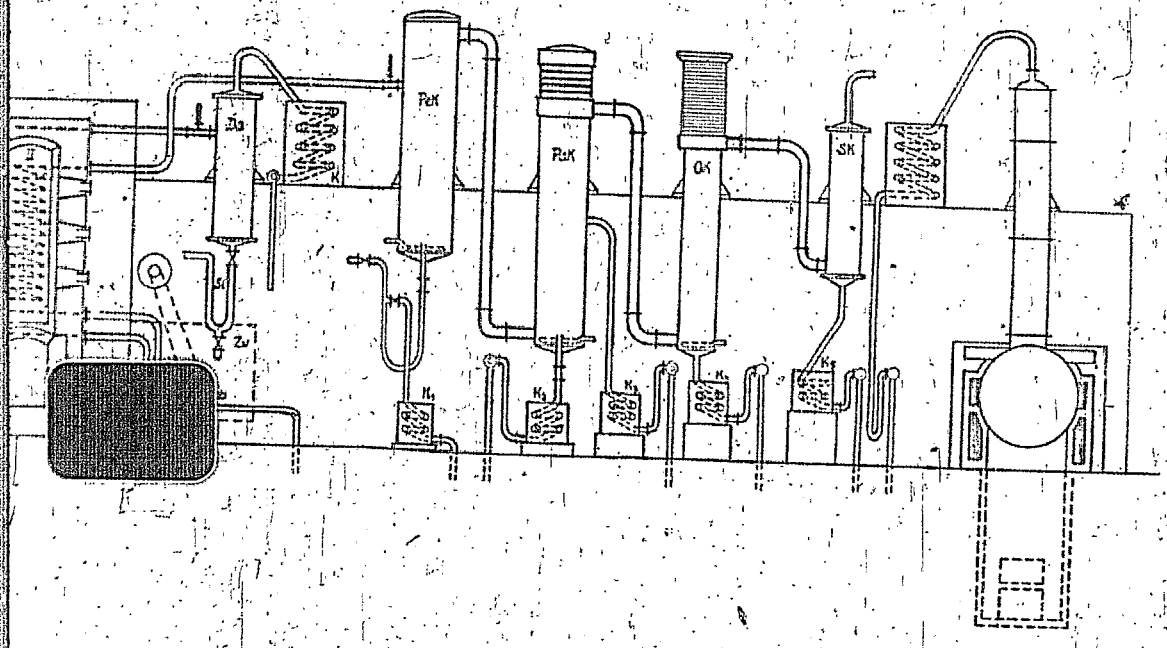
Nach Eintritt des Dampfes steigt bei fortdauernder Feuerung die Temperatur der Destillatdämpfe rasch auf 140° an und wird durch Regelung von Feuerung und Dampfzufuhr auch auf dieser Höhe gehalten, bis die Menge des Kondenswassers in den Vorlagen den gewünschten Prozentsatz der Feermenge erreicht hat. Dann wird der Dampf abgestellt und die Destillation mittels kräftiger Feuerung zu Ende geführt.

Das abgenommene Kondenswasser wird im Agitator Ag von mitgerissenen öligen Anteilen getrennt und wie weiter unten geschildert, verarbeitet.

2./ Bei kontinuierlicher Destillation in Kolonnensysten ,

Fig 4

Fig. 4



001633

Diese Art der Destillation wird bisher nur vereinzelt angewandt, trotzdem sie vermöge ihrer eleganten Arbeitsweise, Betriebssicherheit und der Möglichkeit, die Destillate in jeder gewünschten Weise scharf zu fraktionieren, der Blasendestillation weit überlegen ist.

Ueberdies fällt bei diesem System die sogenannte "Wasserperiode" weg - die Zeit, welche bei der Blasendestillation aufgewendet werden muss, um das Wasser auszutreiben, was bei 10000 kg - Chargen und einem Teer-Wassergehalte von etwa 5% immerhin ca. 6 Stunden erfordert - und ein Ueberschäumen des Teeres, wie es bei der Destillation in Blasen immer wieder möglich ist, erscheint hier ausgeschlossen. Da sich ferner im Röhrensysteme stets nur immer einige Hundert Kilogramm Teer befinden, ist auch bei Rohrbrüchen eine Betriebsgefährdung durch Brand nahezu ausgeschlossen.

Das Schema einer solchen Anlage der Firma C.H. Borrmann in Essen zeigt Fig.4.

Im Ofen O mit der Oelfeuerung Of wird der Teer zunächst durch das Rohrensystem I gepumpt, wo er die Sekundärhitze der Feuerung erhält und auf etwa 110° angewärmt wird. Aus dem Röhrensystem gelangt er in den Dampfabscheider Da, wo er von dem destillierenden Wasserdampfe, der im Kühler K kondensiert, getrennt wird. Eventuell wird der Entwässerung durch Einblasen überhitzten Dampfes nachgeholfen. Der wasserfreie Teer fliesst nach unten in das Zwischengefäss Zw ab,

aus welchem er neuerlich durch die Pumpen abgesaugt und durch das Röhrensystem II geführt wird, wo er die Primärhitze der Feuerung erhält. Er wird hier auf etwa 320° erhitzt und gelangt hierauf in die Pechkolonne Pek. Hier trennt sich das Pech von den Destillatdämpfen und fliesst unten durch den Siphon Si ab, während die Paraffin- und Oeldämpfe oben entweichen und nach der Paraffinkolonne Pak gelangen. Diese Kolonne ist durch einen Zwischenboden in zwei Kondensationsräume geteilt. Im unteren werden die Paraffindämpfe zur Kondensation gebracht und fliessen ab, während sich die Paraffinmasse im oberen Teil nach Aufstieg bis zum Plattenkühler vollständig kondensiert und vom Zwischenboden abfliesst. Die Oeldämpfe ziehen oben ab und gelangen nach der Oelkolonne Ok, wo sie durch den Plattenkühler Pk zur restlosen Kondensation gebracht werden. Lediglich Wasser und Leichtöl gelangen nach der Schlusskolonne Sk, wo durch einen Kühler mit grosser Kühlfläche die vollständige Kondensation bewirkt wird. Die aus der Schlusskolonne oben austretenden unkondensierbaren Destillationsprodukte werden verbrannt.

Die aus den Kolonnen unten abfliessenden Produkte werden in den Kühlern K_1, K_2, K_3, K_4 und K_5 gekühlt, bevor sie in die Vorlagen gelangen. Jedem Kühler ist ein Siphon vorgeschaltet um ein Durchschlagen der Dämpfe zu verhindern.

In den Kolonnen Pek, Pak und Ok ist je ein Dampfverteiler vorgesehen um das Ausblasen der Kondensate zu ermöglichen.

001235

und dadurch die Fraktionierung des Destillationsgutes zu unterstützen.

Auch hier lässt sich das Verfahren zur Gewinnung des Brenzcatechins ohne weiteres eingliedern. Lediglich die Einschaltung des Kühlers K macht sich notwendig, damit das dem Teere entstammende Wasser nicht mit dem Kondensate des zugeführten Dampfes vereinigt wird. Das Ausblasen der Fraktionen lässt sich dazu benützen, den Destillaten den zur Gewinnung des Brenzcatechins erforderlichen Dampf zuzuführen. Während in die beiden Kolonnen Pek und Pak überhitzter Dampf eintritt, wird in die Kolonne Ok Kesseldampf eingeblasen und die Temperatur in dieser Kolonne so gehalten, dass die Ausblasezone auf etwa 140° temperiert wird / eine Temperatur zwischen 140 und 145° hat sich hier in der Praxis am besten bewährt/. Der Wasserdampf wird zum Teil schon durch den Plattenkühler der Oelkolonne entspannt und in der Schlusskolonne vollkommen kondensiert.

Das aus dem Dämpfe stammende Kondenswasser wird hierauf von den Kondensaten der Kolonne Ok und der Schlusskolonne abgetrennt und wie unten geschildert verarbeitet.

3./ Die Weiterverarbeitung der Brenzcatechinlösung:

Das bei der Kondensation des eingeblasenen Dampfes anfallende Wasser wird nunmehr bis zur Wasserfreiheit des Rückstandes verdampft.

001356

Zur Verwendung gelangt eine Blase, auf welche, wie bereits beim Laboratoriumsversuch erwähnt, eine kurze Kolonne aufgesetzt wird, um grössere Brenzcatechinverluste zu vermeiden. Zur Beheizung derselben wird zweckmässig Kessel- oder Ofenabwärme benützt. Die Blase wird mit heizbarem Ablasstutzen für den Abdampfrückstand und mit durchstossbaren Wasserstandsarmaturen versehen und der obere Zug der Feuerung so gewählt, dass er höchstens drei Fünftel des Nutzraum-inhaltes umspült, damit durch das sonst zu oft erforderliche Nachfüllen der Prozess nicht häufig unterbrochen werden muss.

Die Weiterverarbeitung der aus dem Dampfkondenswasser gewonnenen Lösung gestaltet sich ausserordentlich einfach, da diese Lösung verhältnismässig rein ist. Sobald im Dampfraume der Abdampfblase nach wiederholtem Nachfüllen - im Falle das Nachfüllen nicht kontinuierlich erfolgt - eine Temperatur von etwa 110° erreicht worden ist, wird der Rückstand abgezogen, um in einer kleinen Blase bei direkter Feuerung zur Redestillation zu gelangen. Da dieser Rückstand in bestimmter Menge anfällt, wenn stets derselbe Teer verarbeitet wird, kann der Fassungsraum dieser Destillationsblase leicht der täglichen Produktion angepasst werden.

001 7

Die Redestillation wird wie in b geschildert, ausgeführt und die Brenzcatechinfraktion in flachen Pfannen zur Kristallisation gebracht. Man geht zweckmässig nicht auf Koks, sondern überwacht die Beendigung des Destillationsvorganges sorgfältig, um das zurückbleibende Pech durch den Pechstutzen ablassen zu können und die Blase nicht öffnen zu müssen.

Das abgeschleuderte und mit Benzol gedeckte rohe Brenzcatechin wird in geschlossenen Gefässen bis zur zweiten Redestillation aufbewahrt, da es an der Luft stark feuchtigkeit anzieht. Die zweite Redestillation, welche wie bei c erwähnt durchgeführt wird, nimmt man am besten in einer kleinen, höchstens 100 Liter fassenden Blase mit eingezogenen Boden und Ablasstutzen vor, da sich der Prozess in kleinen Mengen leicht leiten lässt und das Produkt zu wertvoll ist, um durch etwaige Unterbrechung und damit verbundene Verkokung gefährdet zu werden. An Stelle eines Schlangenkühlers wird vorteilhaft ein nicht zu langes Doppelmantelrohr /Dunstrohr etwa 100 mm l.Ø, Mantelrohr 200 mm l.Ø / verwendet, in dessen Mantel sowohl Kühlwasser- als auch Heizdampfeintritt vorgesehen sind, da das von etwa 220° an übergehende Destillat im gekühlten Rohre bereits zu erstarren beginnt.

An Stelle des bei c erwähnten Paraffinzusatzes wurde mit Erfolg das Redestillat des Nachlaufes nach der Brenzcatechinfraktion und der beim Absaugen an-

001258

fallenden Mutterlauge, wie diese bei dem in b geschilderten Prozesse anfallen, verwendet und zwar wird die Fraktion 260 bis 280° dieses Redestillates zugesetzt.

Der nach dem Umlösen aus Benzol abgesaugte Kristallbrei wurde etwa 16 Stunden bei 20 bis 30° getrocknet, um die letzten Reste des Benzols zu entfernen.

Die mit den Hantierungen betrauten Arbeiter mussten mit Leinwandhandschuhen versehen werden, da die verschiedenen Ablaugen höhergradige Verbrennungen bezw. Aetzwunden hervorriefen.

Als Emballagen für grössere Mengen eigneten sich am besten Holzfässer. Für Uebersee wurde das Endprodukt in verlötete Blechdosen verpackt, doch mussten in diesem Falle Papiersäcke eingelegt werden, da es sich erwies, dass das zunächst rein weisse Brenzcatechin bei längerer Berührung mit der Metallfläche /Weissblech/ eine tief violette Färbung annahm.

Das Endprodukt wurde zur Verwendung in der Farbenindustrie, für Pelzfärbereizwecke /Amerika/ und für die Photoindustrie abgesetzt. Zur Herstellung von Entwicklerlösungen musste von dem sich abscheidenden Paraffin filtriert werden, doch ergaben die angestellten Versuche durchaus brauchbare Resultate.

0013?9

V. WIRTSCHAFTLICHKEITSBERECHNUNG.

Um ein Bild von den Gestehungskosten des nach dem gegenständlichen Verfahren gewonnenen Brenzcatechins zu geben, sei im Nachstehenden eine kurze Berechnung der gesamten Herstellungskosten gebracht.

Als Grundlage wird ein Teer angenommen, welcher 0.3 % Brenzcatechin liefert.

Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, war die Einrichtung der Versuchsanlage noch ziemlich primitiv, sodass die hier berechneten Kosten sich bei rationellerem Betriebe noch weitaus verringern dürften.

1./ Dampfkosten:

Zur Gewinnung von 3 kg Brenzcatechin aus 1000 kg Teer werden 400 kg Dampf zur Austreibung erfordert und die gleiche Wärmemenge zur Verdampfung des Kondenswassers. Bei Feuerung von Braunkohlenlösche mit Thost'scher Feuerung gaben 1000 kg Kohle /Preis Kč 15.--/ 2340 kg Dampf. Die Dampfkosten für 1 kg Brenzcatechin betragen somit ..... Kč 1.71

2./ Eindampfregie:

In drei Schichten /Heizerlohn per Schicht Kč 32.-- / wurden 3.000 kg Wasser verdampft. Da 3300 kg Wasser 24.7 kg Brenzcatechin lieferten, so wird 1 kg hiedurch mit ..... Kč 3.89 belastet.

č. 1360

3./ Destillationsregie :

Die Destillation von 200 kg Abdampfrückstand /8 % der eingedampften Wassermenge/ erforderte zwei Destillateurschichten mit Kč 64.— und an Brennstoffkosten Kč 1.28. Da 200 kg Rückstand 18.75 kg Brenzcatechin lieferten, so sind auf 1 kg ..... Kč 3.48 zu verrechnen.

4./ Absaugen:

Das Absaugen von 10 kg trockenen Produktes dauerte 4 Stunden, erforderte somit an Arbeitslohn Kč 16.— daher für 1 kg ..... Kč 1.60

Die Summe der einzelnen Posten, somit die Gesamtregie für ein Kilogramm rohes, technisches Produkt ergab daher

Kč 10.68

Wird erwogen, dass durch Einschaltung einer die Kesselabwärme verwertenden Verdampfungsapparatur und Ersatz der Nutschen durch rationell arbeitende Zentrifugen die Gesamtregie noch wesentlich verringert werden kann, so ist wohl anzunehmen, dass die Herstellungskosten für 1 kg rohes Brenzcatechin auch nach Einbezug von Tilgung und Verzinsung der Anlage den Betrag von Kč 10.- nicht überschreiten werden.

Da das Endprodukt - also nach Redestillation - mit 95 bis 100.— Kč per kg abgesetzt werden konnte, so erscheint die ausserordentliche Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auf böhmische Teere und böhmische Preisverhält-

001301

nisse angewandt, wohl ohne weiteres gegeben. Auf jeden Fall ist die Gesamtregie - auch wenn eine weitere Reinigung des Endproduktes bis zur chemischen Reinheit vorgenommen werden sollte - mangels Verwendung teuerer Hilfsstoffe ungemein klein im Verhältnis zum Handelswert, sodass das Verfahren unter allen Umständen gewinnbringend arbeiten muss.-

1362

VI. DIE BEDEUTUNG DES VERFAHRENS FUER DIE FRAGE DER VERWERTUNG DER BOEHMISCHEN BRAUNKOHLE DURCH VERSCHWELUNG.

Während in Deutschland bereits seit vielen Jahren Braunkohle rationell verschwelt wird, und grosse Anlagen sowohl bestehen, als noch zur Zeit im Bau sind, ist die Verschwelung der böhmischen Braunkohlen bis heute problematischer Natur geblieben.

Die Ursache hiefür liegt hauptsächlich in dem Umstande, dass die deutsche Braunkohle Teere liefert, welche bei der Verarbeitung durchschnittlich etwa 10 % Paraffin bringen. Da überdies kein Pech gewonnen wird sondern die Destillation in der Regel auf Koks geführt werden kann, so resultieren als Endprodukte Heizöl, Paraffin und Elektrodenkoks, drei Erzeugnisse, für welche keine Absatzschwierigkeiten bestehen und deren Marktpreise einen Gewinn sicherstellen. Ueberdies muss der Rohteerwert bei der Verarbeitung deutscher Braunkohlen auch nicht die Gesamtkosten decken, da der zurückbleibende Halbkoks in der Regel als Grudekoks Verwendung und Absatz finden kann. Das Schwelgas kann nicht als Gewinnfaktor gebucht werden, da es gewöhnlich zur Beheizung der Schwelanlage verwendet wird. Da das Reinparaffin ziemlich hoch im Preise steht /zu Jahresbeginn lag der Preis für 100 kg bei 60.-- RM/, so spielt der Paraffingehalt eine grosse Rolle hinsichtlich der Wirtschaftlich-

01363

keit der Verschwelung.

Ferner zeichnet sich das aus den deutschen Schwelteeren gewonnene Heizöl durch einen geringen Gehalt an Phenolen aus, sodass die Raffination desselben keine Schwierigkeiten bereitet. Die meisten Oele lassen sich bei einem Phenolgehalte um 12 % mittels der Graefe'schen Spritwäsche auf einfachste Weise von den Phenolen befreien und erzielen dadurch naturgemäss als Gasöle hohe Preise. Auch die Raffination der Paraffinmassen wird durch den geringen Phenolgehalt nicht allzu kostspielig.

Anders verhält es sich in dieser Hinsicht mit den Teeren aus böhmischer Braunkohle. Der Paraffingehalt derselben - abgesehen von wenigen seltenen Schwelkohlen - ist im allgemeinen nur etwa halb so hoch wie jener der deutschen Schwelteere, also etwa 5 %. Ueberdies ist der Phenolgehalt ein ungleich höherer (in vielen Fällen etwa 25 %) und der bei der Verschwelung anfallende Halbkoks kann wegen seiner pulverigen Beschaffenheit mit dem deutschen Grudekoks nicht verglichen werden.

Der geringere Paraffingehalt drückt naturgemäss den Rohteerwert sehr herab, da das höchstwertige Produkt hier in bedeutend kleinerer Menge gewonnen wird. Die Phenole dagegen wurden bis vor kurzer Zeit als lästiges Nebenprodukt empfunden. So lange man durch Auswaschen mit Natronlauge aus den Destillaten dieselben entfernen musste (die Graefe'sche

Spritwäsche lässt sich bei höherem Phenolgehalte nicht anwenden /, wurde dadurch die Wirtschaftlichkeit der Produktion stark in Frage gestellt, zumal für die resultierende Phenolnatriumlauge keine günstige Verwendungsmöglichkeit bestand.

Erst in neuester Zeit hat man den Phenolen mehr Aufmerksamkeit zugewandt, da die aus den Destillaten gewinnbaren Kresolgemische sich als hochwertige Ausgangsprodukte für die Desinfektionsmittelindustrie erwiesen, deren bakterizide Wirkung jene der reinen Kresole aus Steinkohlenteer noch übertreffen soll. Amerika und England verbrauchen grosse Mengen solcher "Phenolöle" /unter dem Titel "tar-acids" oder "80%-ige Teersäuren" gehandelt/ zur Herstellung kreolinartiger Waschmittel für die Behandlung der Räude bei Schafen etc.

In den letzten Jahren wurden wiederholt Wege gewiesen, die Phenole aus den Braunkohlenteerölen ohne Verwendung von Natronlauge abzuscheiden. Vor allem hat Schulz, Prag 1/ verschiedene Methoden ausgearbeitet, welche es ermöglichen von 60 bis 65 % /ermittelt im Karbolometer/ in einem Teile des Teeröles anzureichern, welcher sich dadurch von den leichteren, die Hauptmenge des Paraffins enthaltenden Anteilen abscheidet.

Auch ein französisches Patent der neuesten Zeit 2/ befasst sich mit diesem

---

1/ Schulz, studie monografická dehtu

2/ Französ. Patentschrift 633542

0.1365

Problem.

In Verfolgung und Ergänzung dieser Arbeiten ist es mir seinerzeit gelungen, ein Verfahren zu finden und in die Praxis einzuführen, welches es ermöglicht, in einem einfachen Prozesse die Anreicherung der Phenole bis auf 80 % /Funnel test/ und bei Wiederholung des Prozesses selbst bis über 90 % zu steigern.

Auf diese Weise könnten aus den böhmischen Braunkohlenteeren ausser der verhältnismässig geringen Paraffinausbeute, dem Pech, Heizöle und Brenzcatechin noch 80%-ige Teersäuren in einer Ausbringung von etwa 15 % bei einem Teerphenolgehalte von 25 % gewonnen werden. Da solche Teersäuren mit über 30 RM für 100 kg gehandelt werden, ergibt sich somit noch ein weiteres Wertprodukt, welches auf den Rohteerwert entscheidenden Einfluss nimmt.

Als wertvollstes Phenol des Braunkohlenteeres bildet natürlich aber das Brenzcatechin einen wichtigen Gewinnfaktor. Schon bei einer Ausbringung von nur 0,2 % und bei der Annahme, dass eine starke Produktion desselben den Marktpreis auf etwa Kč 80.— für ein kg herabdrücken könnte, fällt der dadurch erzielte Mehrgewinn stark in's Gewicht. Hiezu kommt noch, dass manche Schwelwässer aus der Kohle sich gleichfalls in der angegebenen Weise auf Brenzcatechin verarbeiten lassen werden.

Um den Einfluss der Brenzcatechin- und Phenolgewinnung auf den Rohteerwert vor Augen zu führen, folgt eine Zusam-

001366

menstellung der Wertprodukte aus 1000 kg eines böhmischen Braunkohlenteeres mit etwa 3 % Wassergehalt, 25% Phenolen und einem Paraffingehalt von 5 %.

Aus 1.000 kg Teer werden erzeugt :

		Preis f.100 kg
220 kg	Heizöl	Kč 100.- b. 120.-
150 "	Teersäuren	" 250.- " 280.-
50 "	Paraffin	" 450.- " 480.-
5 "	Braunkohlenbenzin "	200.-
2 "	Brenzcatechin techn.	8000.-
500 "	Braunkohlenteerpech	40.- " 50.-

Die aus 1000 kg Teer gewonnenen Produkte repräsentieren also einen Wert von durchschnittlich Kč 1.260.-- Bringt man hievon eine Verarbeitungsregie für 1000 kg Teer bis zu den Endprodukten mit Kč 430.- in Abzug, so ergibt sich ein Rohteerwert von durchschnittlich 830.-- Kč f.100 kg.

Legt man nunmehr eine Teerausbeute von 7 % aus der Kohle zugrunde, so liefern demnach 15 Tonnen Kohle nur an Teer einen Ertrag von Kč 830.-- Dieser Betrag allein müsste aber schon die Verschwelung ohne Verlust ermöglichen, vielleicht selbst, wenn man den anfallenden Halbkoks bei der Kalkulation vernachlässigen wollte. Doch liesse sich auch für diesen eine Verwendung finden, wenn man denselben mit dem bei der Destillation des Teeres anfallenden Braunkohlenteerpech brikettieren würde. Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, würde dessen Menge - in Anbetracht dessen, dass man zur Brikettierung von Kohlenstaub bei Verwendung von Braunkohlenteerpech mehr Bindemittel benötigt, als bei Verwendung von Steinkohlenteerpech - den Bedarf an Briket-

09126 7

tierpech ungefähr decken. Hiedurch würde man überdies von dem stets sehr unsicheren Pechmarkte unabhängig.

Wird nun weiter erwogen, dass in der Berechnung die Gewinnung von Braunkohlenbenzin aus dem Schwelgas und allenfalls von Brenzcatechin aus dem Schwelwasser noch gar nicht figuriert, so kann wohl angenommen werden, dass eine Verschwelung unserer Braunkohle bei gleichzeitiger Verarbeitung des gewonnenen Teeres unter obigen Gesichtspunkten zweifellos gewinnbringend sein müsste.

Eine solche Anlage würde ausser der Schwelerei noch eine Teerdestillation /am zweckmässigsten wohl eine Borrmannanlage/, die dazugehörige Raffinationsanlage für Oele, Paraffinmasse und Brenzcatechin, sowie eine Brikettfabrik angegliedert erhalten.

Jedenfalls würde sich durch solch eine Vereinigung der gewinnbringenden Teerverarbeitung mit der Verschwelung vermutlich ein gangbarer Weg zu rationeller Verwertung unserer Braunkohle beschreiten lassen, was um so begrüssenswerter wäre, als mit der Einführung der neuen Kohleverflüssigungsverfahren wegen der enormen Investitionen, welche diese Verfahren erfordern, in nächster Zeit wohl nicht gerechnet werden kann.-

VII. ZUSAMMENFASSUNG.

Die gegenständliche Arbeit machte es sich zur Aufgabe einen Weg zu finden, um die in den böhmischen Braunkohlenteeren enthaltenen Mengen von Brenzcatechin der technischen Verwertung zuzuführen.

Diese Aufgabe wurde insoferne gelöst, als es gelang, ein Verfahren auszuarbeiten und in die Praxis einzuführen, welches ohne Aenderung der bisher gebräuchlichen Art der Teerverarbeitung - also ohne Störung des normalen Destillationsprozesses - sowie ohne die Notwendigkeit erheblicher Investitionen oder Verwendung teurer Hilfsstoffe eine grosstechnische Gewinnung des in den Teeren enthaltenen Brenzcatechins ermöglicht.

Die Arbeit beschäftigte sich des weiteren mit der Reinigung des technischen Produktes, welches in der zunächst gewonnenen Form mit dem synthetisch erzeugten Präparate nicht konkurrieren konnte. Trotzdem diese Reinigungsversuche zunächst aussichtslos erschienen, gelang es schliesslich, ein dem synthetischen Brenzcatechin ebenbürtiges Präparat durch eine Methode zu gewinnen, welche eine Ueberführung in Zwischenverbindungen durch Fällung etc. nicht erforderlich macht. Durch Redestillation unter Zusatz von Stoffen, deren Siedepunkt höher liegt als jener des Brenzcatechins - wodurch erhebliche Verluste durch Verkokung vermieden werden - und Umkristallisieren aus Benzol wird ein ansehnliches technisches Produkt gewonnen, welches durch Erhitzen mit Schwefelsäure in wässriger Lösung und neuerliche Rede-

stillation auch von den noch anhaftenden, störenden Duft- u. Riechstoffen befreit werden kann und ein rein weisses, geruchloses Präparat vom Schmelzpunkte 104° liefert.

Die Untersuchungen befassten sich ferner mit den Einflüssen, welche sich auf den Gehalt des Teeres an Brenzcatechin geltend machen können und kommen zu dem Ergebnisse, dass die Hauptmenge des Brenzcatechins aus den Huminsubstanzen der Restkohle stammen dürften und dass somit die Temperaturen der Schwelzone des Generators oder Schwelofens und die Art der Abführung der Schwelprodukte aus dieser Zone den Brenzcatechingehalt der zu gewinnenden Teere grundlegend beeinflussen werden, wenn dieser auch in erster Linie von der Provenienz der Rohmaterialien abhängig ist.

Durch eine Berechnung der Gestehungskosten wird gezeigt, dass dieselben für 1 kg Brenzcatechin – auf böhm. Teere und böhmische Preisverhältnisse bezogen – etwa Kč 10.- betragen, sodass sich das gegenständliche Verfahren unbedingt wirtschaftlich erweisen muss, wenn man erwägt, dass für das technisch reine Produkt ein Preis von 90.- bis Kč 100.- für 1 kg erzielt wurde und dass das synthetische, chemisch reine Präparat mit Kč 200.- per 1 kg gehandelt wird.

Im Anhange wird auf die Bedeutung des gegenständlichen Verfahrens für die Frage der wirtschaftlichen Verwertung der böhm. Braunkohle hingewiesen und durch eine Berechnung gezeigt, dass sich eine Verschwelung unserer Braunkohle bei Verarbeitung des gewonnenen Teeres auf Heizöl, Paraffin und Brenzcatechin u.event. Verwendung des anfallenden Braunkohlenteerpechs zur Brikettierung des mulmigen Halbkokses voraussichtlich wirtschaftlich erweisen müsste.

REEL NO.	PART A	INDEX	FRAME NOS.
C - 98	I.	Books and documents dealing with low temperature carbonization of coal. Received from Dr. Adolf Thau, Didier Werke, Berlin.	
		1. The state of low temperature carbonization in Germany before the conclusion of the war. By Adolf Thau.	1 - 30
		2. Documents to accompany article by Adolf Thau entitled "The State of Low Temperature Carbonization in Germany before the Conclusion of the War". Diagrams and tables relating to low temperature carbonization of coal. Yearly report of the "Brennkrafttechnische Gesellschaft E.V.", 1940-41.	31 - 201
		3. Kohlenschwelung Zugleich Ergänzung zu "Die Schwelung von Braun- und Steinkohle" von Adolf Thau. The low temperature carbonization of coal, supplement to "The Low Temperature Carbonization of Brown and Bituminous Coal".	202 - 418
		4. 70 Jahre Didier-Offenbau Mitteltemperaturverkokung. 70 years of Didier oven construction middle temperature coking.	419 - 424
		5. Amt für Technik der N.S.D.A.P. Bericht über die Tagung "Heimische Treibstoffe" Nürnberg, Oktober 1936. Report on the meeting "Domestic Motor Fuels", Nürnberg, October 1936.	425 - 482
	II.	Documents from Brennstoff Technik, Essen.	
		1. Letter to Mr. E. Rhodes, description, drawings, diagrams and photographs relating to "Brennstoff-Technik" process for carbonizing coal at low temperatures.	483 - 506
	III.	Documents concerning low temperature carbonization, low temperature tar and pressure gasification of solid fuels with oxygen. From Lurgi, Frankfurt am Main.	
		1. "Recent Developments of Low Temperature Carbonization of Solid Fuel in Germany" by Dr. F. A. Oetken. Reprinted from Engineering Progress October 1936.	507 - 513

REEL NO.		FRAME NOS.
C - 98		
	2. Krupp Lurgi Kammer-Schwelanlagen für Steinkohle. Krupp Lurgi chamber plants for low temperature carbonization of bituminous coal.	514 - 524
	3. Lurgi Carbonizers.	525 - 540
	4. Die Druckvergasung fester Brennstoffe mit Sauerstoff. Von Dr. Ing. Friedrich Danulat, Frankfurt a.M. The pressure gasification of solid fuels with oxygen.	541 - 550
	5. Statistics for 1943. Production and treatment of Low Temperature Tar.	551 - 552
	IV. Reports and diagrams received from H. Koppers, Essen.	
	1. Die Schwelung der Steinkohle nach Koppers. The low temperature carbonization of bituminous coal by the Koppers method.	553 - 564
	V. Documents obtained from Messrs. Friedrich Krupp A.G., Essen, Ruhr, Germany.	
	1. Lay-out drawings and flow diagram of low temperature carbonization and Fischer-Tropsch plants of Friedr. Krupp A.G.	
	a. Flow sheet for Krupp Lurgi low temperature carbonization plant - Wanne Eickel.	565
	b. Flow sheet for Krupp Fischer-Tropsch plant - Wanne Eickel.	566
	c. Krupp-Treibstoff Werk Gm.b.H. Lageplan. Krupp motor fuel plant lay-out.	567
	2. Reprints of articles concerning low temperature carbonization and low temperature tar, received from Fried. Krupp A.G., Essen - Ruhr.	
	a. "Steinkohlenschwelteer" from "Kohlenschwelung" by Adolf Thau.	568 - 574
	b. Ueber Betriebserfahrungen mit der Steinkohlen-Schwelanlage Bauart "Krupp-Lurgi" auf Schachtanlage Amalie der Fried. Krupp Aktiengesellschaft, Bergwerke Essen. von K. Brüggemann. Concerning operating experience with the Krupp-Lurgi plant for the low temperature carbonization of bituminous coal at the "Amalie" shaft plant of Fried. Krupp. Akt. Mines Essen.	575 - 583

REEL NO.		FRAME NOS.
0 - 98	c. Wassergaserzeugung aus Steinkohlen-Schwelkoks. Von Dipl.-Ing. Wilke, Oberhausen-Holten. Watergas production from coke produced by low temperature carbonization of bituminous coals. By Dipl.-Ing. Wilke, Oberhausen-Holten.	584 - 589
	d. Die physikalische Prüfung von Schwel- und Hoch Temperaturkoks in einer 5-kg-Trommel. Von E. Combles und W. Surmund. The physical testing of coke produced by low temperature carbonization and high temperature carbonization. By E. Combles and W. Surmund.	590 - 593
	e. Die Bestimmung der Pumpfähigkeit von Heizölen. Von H. R. Asbach und J. Tegethoff. The determination of the pumpability of heating oils. By H. R. Asbach and J. Tegethoff.	594 - 598
	f. Mischbarkeit von Heizölen von Dr. W. Demann, Essen. Miscibility of heating oils by Dr. W. Demann, Essen.	599 - 606
	g. Laboratoriumsapparatur für Steinkohlenschwelung nach dem Heizflächenverfahren von K. Scheeben, Essen. Laboratory apparatus for low temperature carbonization according to the "heating surface" process by K. Scheeben, Essen.	607 - 612
	h. Die bisherigen Arbeiten der Vereinigung für Steinkohlenschwelung (V.f.S.) von Dir. Dr. H. Weittenhiller, Dortmund. The previous work of the "Vereinigung für Steinkohlenschwelung" (V.f.S.) by Dir. Dr. H. Weittenhiller, Dortmund.	613 - 622
	i. Ueber die Schwelung der Steinkohle im Verbindung mit der Fischer-Tropach-Ruhrchemie-Sythese von F. Müller. Concerning the low temperature carbonization of bituminous coal in connection with the Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-synthesis by F. Müller.	623 - 625
	j. Viskosimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Mischbarkeit von Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere von Heizolen von Dr. Demann und H. R. Asbach. Viscosimetric methods for determination of the miscibility of mixtures of hydrocarbons, especially of heating oils.	626 - 635

REEL NO.		FRAME NOS.
C -98	VI. Documents obtained from Messrs. Carl Still, Recklinghausen, Germany, concerning a tar plant for Messrs. Aktiengesellschaft Sächsische Werke in Espenhain, and a plant for processing hydrogenation residue for the Poelitz Hydrogenation Works.	
	1. Letter from Messrs. Carl Still, Recklinghausen, to Mr. E. O. Rhodes, referring to descriptions and drawings relating to the processing of tar.	636 - 637
	(For items 2 through 11, (except No. 7), referred to in the letter, see Reel No. C- frames 435 - 460 and for items 12 and 13 see Reel No. C- frames)	
	2. Documents concerning a tar plant built by Messrs. Carl Still of Recklinghausen, Germany, for Messrs. Aktiengesellschaft Sächsische Werke at Espenhain.	
	a. Beschreibung einer Teerverarbeitungsanlage für die Aktiengesellschaft Sächsische Werke in Espenhain. Description of a tar processing plant for the A. G. Sächsische Werke in Espenhain.	638 - 641
	b. Espenhain low temperature tar plant built by Carl Still for Aktiengesellschaft Sächsische Werke Dresden.	642
	c. Beschreibung einer Rohteer-Schleuderanlage. Description of a crude tar centrifugal plant.	643 - 645
	d. Beschreibung einer Teerdestillation. Description of a tar distillation plant.	646 - 649
	e. Beschreibung einer Blasenredestillation für paraffinhaltige Oele. Description of a redistilling still for oils containing paraffin.	650 - 651
	f. Description of still for production of hard pitch with inert gas. (See Reel No. C- Frame Nos. 456 - 458, for description and drawings).	
	g. Beschreibung einer Pechkokerei. Description of a pitch coke plant.	652 - 656

REEL NO.		FRAME NOS.
C - 98	3. Beschreibung einer Anlage zur Zerlegung von 8 t/h eines Hydrierabschlamms für die Hydrierwerke Pölitz. Description of a plant for processing 8 tons per hour of a hydrogenation residue for the Pölitz Hydrogenation Works.	657 - 658
	VII. 1. Document received from Dr. Lameck, Essen, Germany, concerning: The treatment of tars made by low temperature according to the process of BYK-Guldenwerke Chemische Fabrik A.G., Berlin-Oranienburg.	658 - 662
	VIII. Documents from Gesellschaft für Teerverwertung, Duisberg, Meiderich.	
	1. Beiträge zur Kenntnis des Steinkohlenschwelteeröls Von Dr. O. Kruber. Sonderdruck aus "Oel und Kohle vereinigt mit Petroleum", Heft 45, Seite 770 (1939). Contributions to the knowledge of tar oils produced by low temperature carbonization of bituminous coal by Dr. O. Kruber. Special print from "Oel und Kohle vereinigt mit Petroleum", volume 45, page 770 (1939).	663 - 667
	2. Versuchsbericht über eine diskontinuierliche Destillation von Schwelteer aus Waldschacht - Kohle in der Versuchsanlage der Gesellschaft für Teerverwertung m.b.H. Duisberg-Meiderich. Test report of a discontinuous distillation of low temperature carbonization tar from Waldschacht coal in the test plant of the Ges. für Teerverwertung m.b.H. Duisberg-Meiderich.	668 - 672
	IX. Documents and drawings from I.G. Farbenindustrie, Leuna Plant, Merseburg.	
	1. Beschreibung und Plan der Kohlehydrierung. Description and diagram of the coal hydrogenation.	672A - 673
	2. Sumpfphase-Destillation Me 888. Allgemeine Beschreibung der Anlage. Liquid phase distillation Me 888. General description of the plant with apparatus flow diagram (drawing No. M606G-1) and drawing No. 1104b(4), showing locations of thermocouples on pipe heater.	674 - 677

REEL NO.		FRAME NOS.
C - 98	3. Description of the phenol installations with drawings: M 5762-4 Phenolextraction, building Me 953 - M 6138-1 Phenol oil distillation, building Me 950 - Ena 3146-2 Flow diagram of springing and carbonizing equipment.	678 - 684
	4. Description of phenol plant "South" with drawings:	
	M-10231 "d"-2 Phenol refining, building Me 992	
	Sk-101145-4 Phenol fractination, building Me 983 Production scheme Jan./May, 1944	
	M-6948-16 Phenol fractination, building Me 983 Flow diagram	
	M 3924 "d"-1 Phenol fractination, building Me 983 Equipment arrangement	
	M 6947-16 Pyrocatechol plant, building Me 994	685 - 697
	5. Description of the manufacture and distillation of Cyclohexanol, with drawing M 6881-16, building Me 978 and Me 975.	698 - 706
	6. Description of the manufacture of Cyclohexanone with flow diagram M 6882-16, building Me 975.	707 - 710
	7. Description of the manufacture of Oxime and Luran (Caprolactam) with flow diagram M 5626-8.	711 - 713
	8. Description of the adipic acid manufacture with flow diagram SK 31745, building Me 205.	714 - 716
	9. The synthesos stages of Igamides A, B and U.	717
	X. 1. Über die oxydative Ringöffnung von o-Dioxybenzolen zu Mukonsäurederivaten. Dr. Günther Spengler, Munich. The oxidative ring fission of the o-dioxybenzenes to muconic acid derivatives.	718 - 738
	XI. 1. Die Zerlegung von Schwelteeren aus Braunkohle und Ölschiefer mit selektiven Lösungsmitteln von Prof. Dr. Ing. Ernst Terres: The extraction of low temperature tar from brown coal and oil shales with selective solvents by Prof. Dr. Ing. Ernst Terres. Reprint received from Edeleanu-Gesellschaft, Berlin.	739 - 754
	XII. Documents obtained from Deutsche Erdöl - Aktiengesellschaft, Berlin.	

REEL NO.		FRAME NOS.
G -98	1. Verarbeitung in der Raffinerie Rositz in den Jahren 1942/43. Production at the Rositz Refinery in 1942-1943.	755
	2. Verarbeitung von Schwelteer auf Paraffin. Production of paraffin from low-temperature tar with drawing SK 327 and description thereof.	756 - 759
	3. Verarbeitungsschema von Schwelteer auf Treibstoffe (durch Spaltung). Procedure for making motor fuel from low temperature tar (by cracking).	760 - 762
	4. Verarbeitung des Waschteers. The processing of the wash oil residues ("wash tar").	763 - 764
XIII.	1. Document and drawing from Schwelwerk Offleben (distillation plant Offleben) of Braunschweigische Kohlen Bergwerke, Helmstadt.	766 - 773
XIV.	Documents concerning Schwelerei Brüx, obtained from Hermann Göring Werke, Schwarzenfeld near Nürnberg.	
	1. Aufbau und Arbeitsweise der Lurgi-Spülgas-Schwelanlage für Rohbraunkohle in Brüx. Construction and production methods of the Lurgi flushing gas plant for low-temperature carbonization of crude brown coal.	774 - 785
	2. Elektrische Standmessung - Ausführung D - Electrical level indicator - Model D.	786 - 794
	3. Druckverlust in Rohrleitungen. Pressure drop in pipe systems.	795 - 805
	4. Lurgi Spülgas-Schwelanlagen. Bulletin of the "Lurgi Spülgas" low-temperature carbonization plant.	806 - 821
	5. Flow diagram for the low-temperature carbonization plant.	822
	6. CO_2-Waschanlage. CO_2 scrubbing plant.	823 - 864
	7. Klardampf-Karbonisier-Anlage Entwässerungs und Blasendestillation - Bau 342-344. Steam-stripping, springing, dehydration and distillation plant (for phenols). Building 342-344.	865 - 880

C -98

8. CO - Reinigung. Brüx.
CO removal (from crude hydrogen). 881 - 887

9. Winkler - Anlage. Brüx. Bau 55 (Generatoren), Bau 58 (Desintegratoren) u. Bau 66 (Gebläse).
Winkler plant - Brüx. Building 55 (generators), building 58 (centrifugal dist removers) and building 66 (blowers). 888 - 900

10. Waschöl- und Mittelöldestillation. Brüx.
Wash oil and middle oil distillation. 901 - 920

11. Steam flow diagram. 921

12. Condensor water flow diagram. 922

13. Druckkonvertierung.
Pressure converters. 923 - 936

14. Plant flow diagram. 937

15. Turbinentrockener - "Büttner".
Turbine dryer - "Büttner". 938 - 957

16. Der Trockentrockner in der Braunkohlen-Aufbereitung von Dr. Ing. E. Fritzsche, Micheln.
The turbine dryer in the brown coal production. 958 - 961

17. Büttner Turbinen-Trockener - seine Entwicklung.
Büttner turbine dryer - its development. 962 - 969

18. Die Schwelung von festen Brennstoffen und ihre Bedeutung für die Beschaffung von flüssigen Treib- und Brennstoffen.
The low-temperature carbonization of solid fuels and their importance for the obtaining of liquid fuels. 970 - 979

PART B

I. Documents and drawings pertaining to the removal of phenols from waste waters by various systems used at coke plants, hydrogenation plants and brown coal low-temperature carbonization plants.

1. Statement and three drawings concerning dephenolizing of waste waters received from H. Koppers, Essen. Entphenolung - 27.11.1945 - Dephenolizing. Drawings Nos. K 157 104, B 121748[IIFa] and B 130888[Pa].V 829. 980 - 984

REEL NO.		FRAME NOS.
C - 98	2. Beschreibung zum Schema einer Entphenolungsanlage nach Blatt V 54/34 mit stehendem Rührwerks-Wascher (System Still). Description of the plan for a dephenolizing plant, with vertical agitator-washer, according to drawing V 54/34 ("Still" system).	985 - 988
	3. Beschreibung einer Entphenolungsanlage mit Umpumpsystem Still - Zeichnung: Lab. S 833. Description of a dephenolizing plant with the "Still" recycling system.	989 - 991
	4. Entphenolungs-Anlage. Dephenolizing plant., I.G. Farbenindustrie A.G., Merseburg-Leuna. Tricresylphosphate system.	992
	5. Gegenwärtiger Stand der Entphenolung von Abwässern aus Kohleveredlungsanlagen von Dr. Ing. W. Herbert, Frankfurt a.M. Sonderdruck aus "Oel und Kohle" 38, Jahrgang 1942 Heft 19, Seite 525/31. Present position of the dephenolizing of waste waters from coal processing plants. Reprint from "Oil and Coal" 38, 1942, Vol. 19 pages 525/31.	993 - 1000
	6. Die Entphenolung von Industrieabwässern und -ölen nach dem Phenosolvan-Verfahren von Dr. Alfred Dierichs, Leverkusen. Sonderabdruck aus der "Chemischen-Zeitung", 1942 Jahrgang 66, No. 22/28, S. 238. The dephenolizing of industrial waste waters and oils by the Phenosolvan process by Dr. Alfred Dierichs, Leverkusen. Reprint received from Dr. Dierichs at I.G. Farbenindustrie Plant Schkopau.	1001 - 1004
	7. Entphenolung von Schwelwässern und Phenolgewinnung bei der Aktiengesellschaft Sächsische Werke von Dr. Ing. E. Just, Dresden. Sonderdruck aus "Braunkohle" 1941, Heft 19, S. 245-249 und Heft 20 S 259-263. Dephenolizing of low temperature coke plant waters and recovery of phenol at the Akt. Sächsische Werke by Dr. Ing. E. Just, Dresden. Reprint from "Braunkohle" 1941, Vol. 19, pages 245-249 and Vol. 20 pages 259-263.	1005 - 1013
	8. Phenosolvan process. Document from Dr. Lameck.	1014

REEL NO.		FRAME NOS.
C - 98	II. Documents from Emschergenossenschaft, Essen.	
	1. Zehn Jahre Phenolgewinnung aus dem Gaswasser der Kokereien im Rheinisch-Westfälischen Industriegebiet - Essen 1939 - von Regierungsbaumeister a.D.H. Wiegmann, Essen. Ten years of phenol recovery from the coke plant gas liquors in the Rhine-Westphalia industrial area. Reprint received from Dr. Wiegmann, Emschergenossenschaft, Essen.	1015 - 1022
	2. The Emschergenossenschaft.	1023 - 1035
	3. Emschergenossenschaft und Lippeverband in den Jahren 1925 bis 1930. "Emschergenossenschaft" and "Lippeverband" in the years 1925 until 1930.	1036 - 1158
	PART C	
	I. Catalogs and drawings for Büttner Dryer, Büttner Werke A.G., Uerdingen, collected by Solid Fuels Team	
	1. Kohle-Trocknung und -Kühlung. Coal drying and cooling (booklet).	1159 - 1199
	2. Der Turbinen Trockner - "Büttner" The trubine dryer (pamphlet).	1200 - 1219
	3. Farben - Pasten - Schlamm jeder Konsistenz. Colors - Pastes - Sludges of every consistency.	1220 - 1227
	4. Büttner-Werke - Drawing 81668 - Anordnung der U.B. Anlage der Grube Elisabeth. Lay-out of the U.B. Plant of mine "Elisabeth".	1228
	5. Aufstellungsplan des Büttner-Vert.Turb.Trockners für Feinkohle - Drawing OTu 85518. Cross sectional view of Büttner vert.turb. dryers for fine coal.	1229
	6. Aufstellungsplan einer Lignit-Trock.Anlage mit Büttner - Vertical - Turbinentrocknern - Drawing OTu 88860. Cross sectional view of a lignite drying installation with Büttner - vertical turbine dryers.	1230

REEL NO.		FRAME NOS.
PART D		
C - 98	1. Documents from Messrs. Julius Pintsch-Berlin, concerning: a. The "Pintsch-Hillebrand Process" and b. Synthetic gas from peat.	
	a. 1. Letter to FIAT, Berlin, November 14, 1945.	1231 - 1232
	2. Die kontinuierliche Wassergaserzeugung nach dem Umwälzverfahren mit besonderer Berücksichtigung des Pintsch-Hillebrand-Generators von Friedrich Domann, Berlin. - The continuous water gas production according to the re-cycling process with special consideration to the Pintsch-Hillebrand generators by Friedrich Domann, Berlin.	1233 - 1278
	3. Drawings for "Pintsch-Hillebrand" plant:	
	a BGH 0250 Schnitt durch die PH Wg-Anlage. Cross-section of the PH Wg-plant.	1279
	BGH 0358 P.H. Wassergas-Anlage. P.H. Water gas plant.	1280
	BGH 0533 (Title undiscernable)	1281
	BGHO 205 Elektromotoren in Bau 1 und Bau 7. Electro motors in building 1 and building 7.	1282
	BGH 0365 Generator und Regenerator (Längsschnitt). Generator and regenerator (elevation view).	1283
	BGH 0590 Synthesegaserzeugung aus Torf. Giebelansicht der Anlage. Synthesis gas production from peat. View of plant.	1284
	BGH 0386 Generator und Regenerator (Grundriss). Generator and regenerator (plan view).	1285
	BGH 0589 Synthesegaserzeugung aus Torf.- Lageplan. Synthesis gas production from peat. Lay-out.	1286

REEL NO.			FRAME NOS.
C - 98			
	- BGH 0418	Schema der Pintsch-Hillebrand Wassergasanlage. Diagram of the Pintsch-Hillebrand water gas plant.	1287
	BGH 0830	Torfschwelanlage mit Couperbeheizung. Plant for the low-temperature carbonization of peat with Couper heating system.	1288
	b. 1.	Synthesegas aus Torf von Prof. Dr. Gustav Keppeler, Hannover. Synthetic gas from peat by Prof. Dr. Gustav Keppeler, Hannover.	1289 - 1307
PART E			
	1. 1.	Copy of a Dissertation by Ing. F. A. Croy entitled "Ueber ein Verfahren zur Gewinnung von Brenzcatechin aus Braunkohlenteeren, die Verwertung desselben im Grossbetriebe und die Reinigung des technischen Produktes." "Concerning a process for the recovery of Pyrocatechol from brown coal tar, the use of the same on a large scale and the purification of the technical product".	1308 - 1369

GENERAL SUBJECT

GROUP A

THE LOW-TEMPERATURE CARBONIZATION OF COAL AND THE PROCESSING, USE AND DISTRIBUTION OF LOW-TEMPERATURE TAR AND PRODUCTS DERIVED THEREFROM. DOCUMENTS AND DRAWINGS.

GROUP B

PROCESSES AND EQUIPMENT FOR THE RECOVERY OF PHENOLS FROM INDUSTRIAL WASTE WATERS. DOCUMENTS AND DRAWINGS.

GROUP C

THE "BÜTTNER" DRYER. DESCRIPTIVE PAMPHLETS AND DRAWINGS.

GROUP D

THE "PINTSCH-HILLEBRAND" WATER GAS GENERATOR AND THE PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS FROM PEAT. DOCUMENTS AND DRAWINGS.

Reel No. C - 98

Source of Documents: Manufacturers and users of dephenolizing equipment in Germany.

Collected by: E. O. Rhodes, Miscellaneous Chemicals Sub-committee, JIOA, between September 15, 1945 and January 15, 1946

Filmed by: JIOA

Date: 26 January 1946

END OF ROLL

REEL NO. C-98