

Die kontinuierliche Wassergaserzeugung nach
dem Umwälzverfahren mit besonderer Berücksichtigung des
Pintsch-Hillebrand-Generators
von
Friedrich Domann, Berlin.

Inhaltsverzeichnis

I.	Überblick	B. 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 verbriefte ihm mit dem Wassergasschweißverfahren Eingang in die Eisenverarbeitende Industrie. Größere Bedeutung bei der Stadtgasversorgung gewann es erst durch die Krummhölzeler Bestimmungen im Jahre 1921, welche zur Erreichung des Normheizwertes ($H_o = 4000-4300 \text{ kcal/Km}^3$) 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 Kokawassergas 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 Kokawassergase, im Mittel etwa $\text{CO:H} = 1:0,9$. 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 $(\text{CO} + \text{H}_2) : \text{N}_2 = 3:1$ erzeugt werden, welches bei Herstellung von Ammoniak gleich die erforderliche Stickstoffmenge mitbringt.

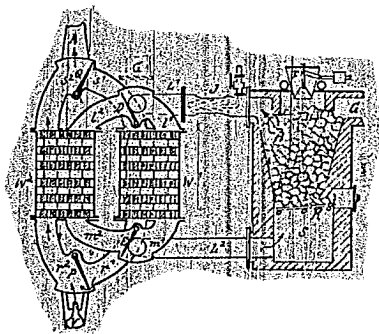
Mit Sauerstoff arbeitet auch das Lurgi-Hochdruckverfahren. Die ursprüngliche Absicht ging dahin, ein dem Stadtgas ähnliches Gas herzustellen, unter Nutzung des Umstandes, daß die Anwendung von Druck die Methanbildung begünstigt. Neuerdings wird der Prozeß auch für die Fischer-Tropsch-Ruhrochemie-Synthese 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 unnützlich 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 Walzgasstrom aufzuladen, der aus den Bestandteilen des Wassergases besteht und den Reaktionsdampf mit sich führt. Da man aus Materialgründen hierbei an begrenzte Temperaturen des Walzgasstromen 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 Walzgasverfahren wird von Mannesmann im DRP 66 326

1238

Abb. 1.



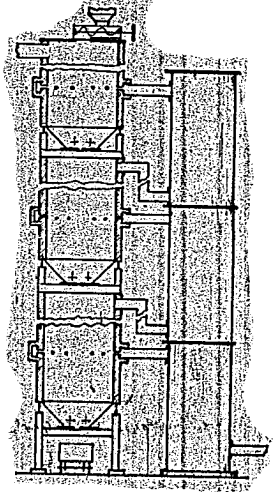
vorgeschlagen, allerdings fußt es noch auf Koks und Steinkohle, wahrscheinlich, weil zur damaligen Zeit die jüngeren Brennstoffe weniger geläufig waren und schließlich Mannesmann dem Zentrum des Steinkohlenbergbaues und der sich daran knüpfenden Industrie entstammte. Anhand der Patentzeichnung (Abb. 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 Brennstofffüllung, 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

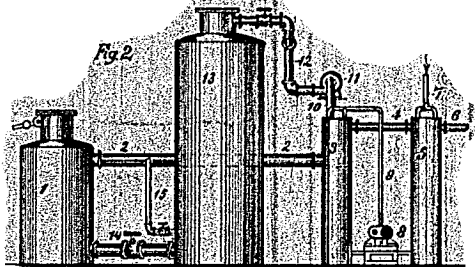
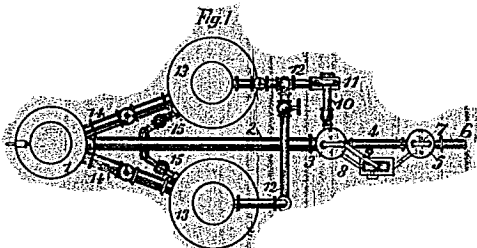


nicht. Daß es nun nicht nur Verwirklichung der recht beachtenswerten Erfindung gekommen ist, lag gewiß daran, daß der Bau einer solchen Anlage für die gewollten Zwecke im Vergleich zu dem Stande der damaligen Gaserzeugung sich recht kostspielig gestaltete. Weiterhin besaß man nicht die Baumaterialien,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

Das Mannesmann-Patent stammt aus dem Jahre 1891. Mit einigen Varianten enthalten die britischen Knaaf-Patente aus dem Jahre 1899 Nr. 20 659, 20 660 und 23 415 fast den gleichen Erfindungsgedanken. Gegenstand der Patentschrift 20 660 a.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 Knaaf 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 Neuf-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, Koke, 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 Wassergaserherstellung im diskontinuierlichen Prozeß schildernd, kommt Knox kurz zum Nilgasverfahren 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 Nilgasprinzip schafft, nämlich die Konzentrationsverminderung des Wasserdampfes, wodurch die Umsetzungen begünstigt werden.

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

Aug. Klönne, Dortmund

WZ/ma

Datum 13.10.1943

An

Von Pintsch Bn

Seite

1244

Abteilung: St.

Pintsch Fe

Ausgestellt von: Jahn

Abteilung: Versand

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 Zolls

nicht frachtfrei:

ausschließlich Zolls

Frachtbrief enthält Vermerk: Auf Anordnung des

als

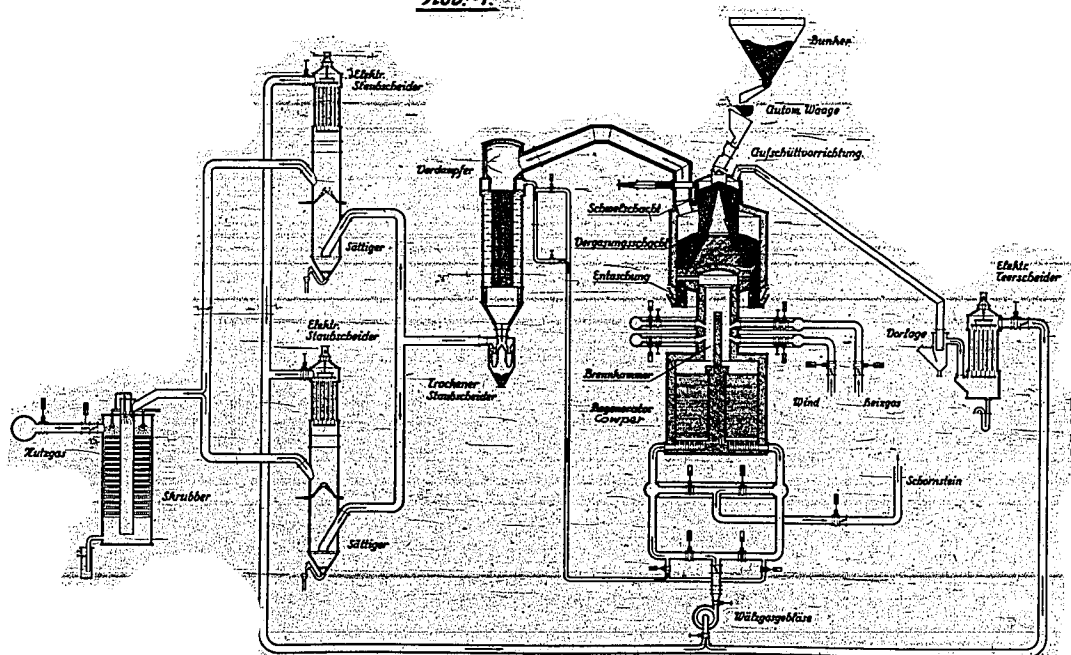
zieht einmal durch die Leitung 4 zum Skrubber 5 und durch die Leitung 6 als Nutzgas ab. Der andere Teil geht durch Leitung 10 über Gebläse 11 und Leitung 12 in den Erhitzer 13. Dessen verläßt das überhitzte Wassergas durch die Leitung 14, um dem Gaserzeuger 1 die endotherme Wärme und den Dampf zuzuführen. Während der eine Wärmespeicher das Wassergas 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 Gasszusammensetzung 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 Tiefstaak ein zur Leuchtgasmischung 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 und auch die Schwierigkeiten erwähnt die während der Entwicklung zur Betriebsreife in jahrelanger

¹⁾ Schrifttum am Schluß der Abhandlung.

Abb. 4.



1246

1. Name	2. Geburtsdatum	3. Geburtsort	4. Beruf	5. Adresse
6. Telefonnummer	7. Postfach	8. Wohnort	9. Staatsangehörigkeit	10. Unterschrift
Schwamm der Pirella-Hülle-Brand Wassergeräteeinlage				11. Unterschrift

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.ä.w. herausentwickelt hat.

Die Abb.4 stellt eine Anlage zur Vorarbeitung von Braunkohlenbriketts dar. Diese Briketts gelangen aus dem Bunker über eine selbstregistrierende Waage 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 entbundenes Schwelprodukt passieren eine Vorlage und einen Teerscheider. Die gereinigten Gase vereinigen sich vor dem Wülgasgebläse mit dem Klargase, das nach Verlassen des Vergasungsschachtes den Verdampfer, den mechanischen Trockenstaubscheider, die beiden Sättiger und die elektrischen Staubscheider durchströmt hat, zum Wülgase. Das Wülgasgebläse bringt es nach vorheriger Zumischung des im Verdampfer erzeugten Dampfes in den Cowper. Das erhitzte Wülgas 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 Dickteer. 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 Wülgasdampfgemisch verläßt den Cowper mit 1300°C . Bei der Reaktion im Vergasungsschacht sinkt die Temperatur auf $650-700^{\circ}\text{C}$.

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 $100-120^{\circ}\text{C}$. 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 $65^{\circ}-70^{\circ}\text{C}$ 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 eingestellt, daß ein geringer Teil des Wülgases 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 Stauraubeobachtungen. Diese Regulierhandgriffe 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 bisher auch nicht bei Cowpern im Hüttenbetriebe aufgetaucht waren. Das Wülgasdampfgemisch 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 hauptsächlichster 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 Wülgas 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 Nutzgase eine bestimmte Reinheit besitzen, das andere Mal sollte das Wülgas 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 (Süttiger) vorgeschaltet wurde, die andere Voraussetzung erreichte man durch Anwendung der elektrostatischen Reinigung. Letztere bewirkte, daß die Gittersteine der Cowperkammern noch nie ausgetauscht 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 versehenen 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 Wülgasgebläse gereinigt und neu ausgewuchtet werden mußten, sind seit Einführung der elektrischen Reinigung diese Uebelstände behoben.

Die Entwicklung des Pintoeh-Hillobrand-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 Stief⁵⁾ hingewiesen, worin der Verfasser eine kurze Zusammenstellung über die Verarbeitung der verschiedenen Brennstoffe gibt und auf die Arbeit von G. Koppeler⁶⁾ über den gut gelungenen Großversuch der Synthesegasherstellung aus Torf.

Der 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 Cowper-Hülfe 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 Koppers⁷⁾ 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 Kokes 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 Zernung 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. Zusehends genügt die Erhitzung des Uegwulststromes, der in diesem Falle nur aus Dampf besteht, bis auf eine Temperatur von 900°C . Die Reaktions- endtemperatur 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 hochhitzbeständige Stähle als Baustoff gewählt werden, sodaß anstelle des steinernen Cowpers ein eiserner Reku- perator treten kann.

Die bisher beschriebenen Verfahren verwenden als Ausgangsprodukte feste Brennstoffe in Stückform. Es sind nun auch Vorschläge ge- bracht worden, welche von staubförmigem Material ausgehen, so z.B. beruhen auf dem Wälgasprinzip das DRP 494 532 von Pintsch und das Winterhall-Schmalfeldt-Verfahren ⁷⁾. Über beide Verfah- ren ist aber noch nicht viel an die Öffentlichkeit gedrungen, so- daß 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	44,1	44,1	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	"

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 Vorunreinigungen durch Reste von Blasegasen, gut erreichen konnte. Die dabei zu erzielende durchschnittliche Gasszusammensetzung 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 Gasszusammensetzung ohne Einbußen an anderer Stelle, beliebig zu beeinflussen, läßt das Umhilfverfahren 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 c) 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 $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ 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 Schmelzwasser als Vergasungsdampf gebraucht wird.

Eine ähnliche Rolle wie der Wasserdampf spielt die Kohlensäure bei der Vergasung. Wenn daher bei der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese gefordert wird, ein Gas mit höherem CO-Gehalt herzustellen, drosselt man die Wasserdampfmischung und gibt dafür Kohlen-säure 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.

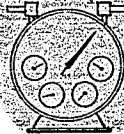
Soll ein Gas für die Ammoniaksynthese geliefert werden, so geht man den folgenden Weg: Der Pintsch-Hillebrand-Generator verlangt für die Unterfeuerung ein Gas mit etwa 1500 kcal/Nm^3 . Wenn nicht

Restgase hierfür zur Verfügung stehen, wird dies am vorteilhaftesten in einer Generatorgasanlage erzeugt, die den gleichen Brennstoff verarbeitet. Die Generatoren werden mit Schwelsochacht 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 $W_g : G_g = 59,5 : 40,5$ 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 Wulzgasanteil vor dem Cowper des Wassergaserzeugers zusetzen. Auf diese Weise werden die unerwünschten Bestandteile im Cowper in Gegenwart von Wasserdampf einer Aufspaltung bei $1500^{\circ}C$ 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 Wulzgas 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 abzuweichen 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.

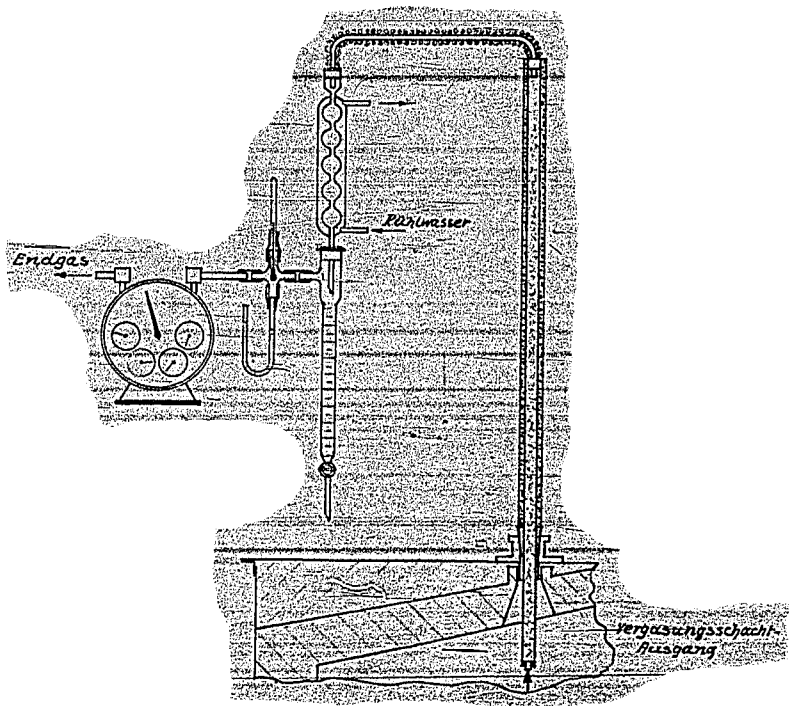
Wäzgas



Kühlwasser

Conper-Ausgang

Abb. 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. 1500°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 Schaufelung unter einer Generatorbrücke hindurch bis in den Kuppelraum hineingeschoben, wo sich das Wälgas 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.

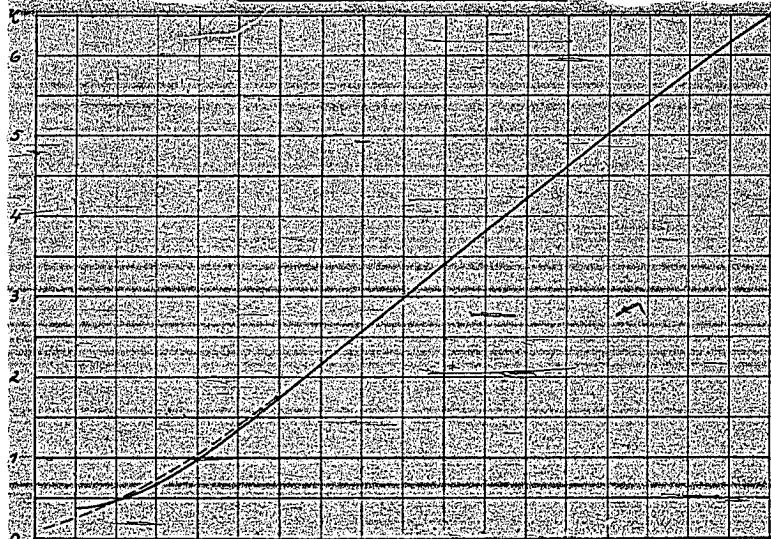
Bezeichnet

- 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	$\text{H}_2\text{O}, \text{g/Nm}^3$
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

Abb. 6 Wassergasgleichgewicht.



800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 2200 2400 T°
 527 727 927 1127 1327 1527 1727 1927 2127 $^{\circ}C$

— B. Neumann u. G. Köhler
 — O. Hahn
 Z. Elektrochemie 34 (1928) 225, 226

1259

so errechnet sich die gemessene Gasmenge für den Normalzustand zu

$$V_0 = \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{b + h - e}{760} \cdot V_1 \quad \text{Nm}^3$$

und der Wasserdampfgehalt des abgezogenen Wälzgas zu

$$f = \frac{k}{V_0} + f_1 \quad \mu/\text{Nm}^3 \text{ trockenes Gas.}$$

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

Die Apparatur für die Bestimmung des Wassergehaltes im Endgas 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.

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

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	$C_K K_m$	O_2	CO	K_2	CK_4	N_2	H_2O , g/Nm ³
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

$$\frac{[CO] \cdot [K_2O]}{[CO_2] \cdot [K_2]} = \frac{0,337 \cdot 0,144 \cdot \frac{22,4}{18}}{0,097 \cdot 0,545} = 1,15$$

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 706⁸⁰ gehört nach Abb.6 theoretisch die Konstante 0,64,

B Synthesegasversuch 1935.

Diesen Versuch kündigt H.Müller⁴⁾ bereits in seiner Abhandlung über den oben 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 Kohलगase zur Verfügung. Die Unterfeuerung wird durch ein Schwachgas bestritten, welches etwa 1500 bis 1700 kcal/Nm³ besitzt und in der Hauptsache aus Kokageneratorgas besteht dem ein Teil Stadtgas beigelegt wird. Normalerweise 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 Wälgas über. Diese ist lediglich deshalb notwendig, um nicht den umgekehrten Fall eintreten zu lassen, daß Rauchgas ins Wälgas gelangt und somit die Qualität des Nutzgases beeinträchtigt.

Der Versuch wurde mit ostelbischen Ilse-Briketts, kleines Bommelformat, 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

Elementarzusammensetzung

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 aufgebene 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 CO₂- und H₂-Gehalt bestimmt worden, sodaß eine genügende Kontrolle über den Generatorgang vorlag. Die Analysen sind auf Zahlentafel 5 zusammengestellt.

Zahlen-tafel 5.

CO_2	C_nH_m	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2
13,5	-	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 Kuperoxyd 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 Synthesegaeveruch gefahrener Kontrollversuch hat bei der nunmehrigen zweifellos exakteren Analysenmethode als Mittel die folgende Gaszusammensetzung ergeben:

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

umgerechnet auf luftfreies Gas:

CO_2	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2
13,5	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-Killebrand-Generator herzustellen. Auch hinsichtlich der Inerten genügt dieses Gas den gestellten Forderungen. Allgemein wird verlangt, daß der Gehalt an $(\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{N}_2)$ 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 $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ im Gase zu erreichen. Rechnerisch ermittelt der Heizwert sich zu:

$$H_u = 2420 \text{ kcal/Nm}^3; \quad H_o = 2705 \text{ kcal/Nm}^3$$

Schließlich wurde auch noch der Dampfgehalt im Endgase bestimmt und im Mittel zu 225 g/Nm^3 festgestellt. Zu den Komponenten des Gases in Beziehung gesetzt, ergibt der Quotient:

$$\frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{0,282 \cdot 0,225 \cdot \frac{22,4}{18}}{0,135 \cdot 0,567} = 1,03,$$

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.

Within sind 4,35 kg auf 100 kg Brikette gewonnen worden, d.h. 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		
$158\,660 \cdot 4885 =$	$775\,054\,100$	$291\,250 \cdot 2420 =$	$704\,825\,000$	68,9
Unterfeuerung		Wasser		
$Gg\ 129\,790 \cdot 1115 =$	$144\,715\,850$	$6\,900 \cdot 9000 =$	$62\,100\,000$	6,1
$Stg\ 27\,417 \cdot 3758 =$	$103\,033\,086$	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: $4807 + 0,130 \cdot 600 = 4885\text{ kcal/kg Brik.}$

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 Stau-
rändern gemessen:

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

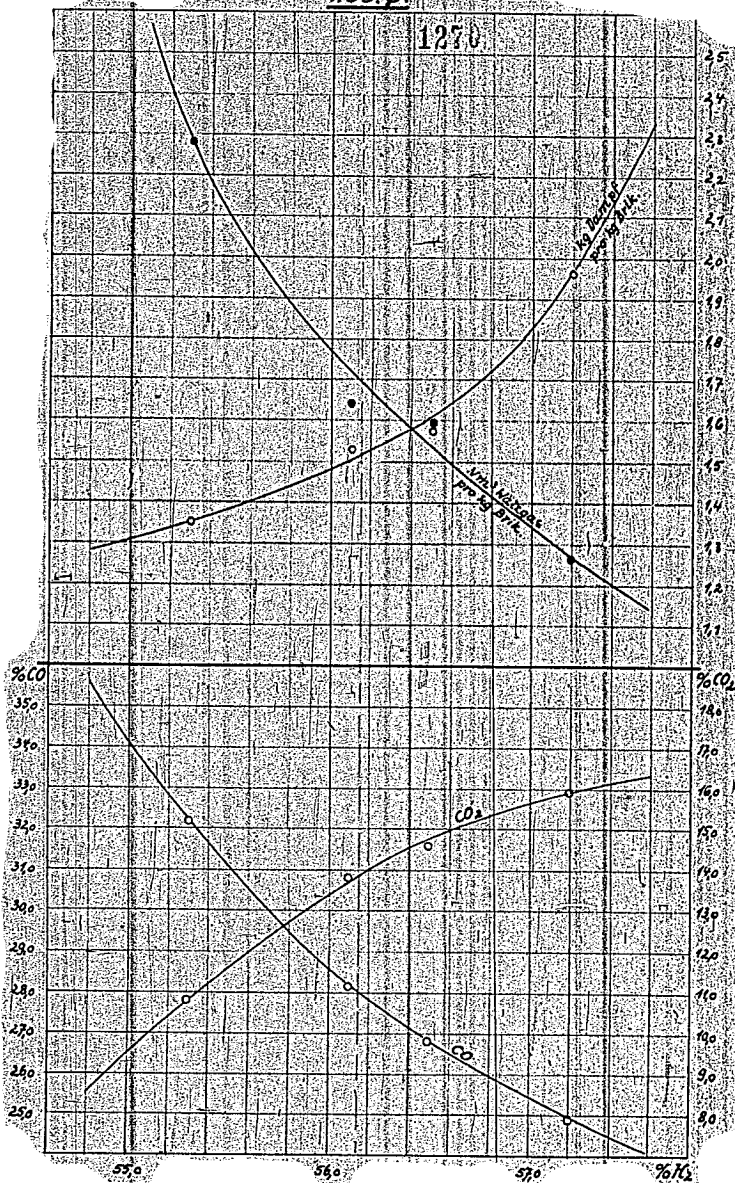
Die Heizwerte beider Gase, aus je 5 Einzelbestimmungen mit dem Junkerschen Handkalorimeter ermittelt, beliefen sich auf:

Generatorgas	$H_u = 1115 \text{ kcal/Nm}^3$
Stadtgas	$H_u = 3758 \text{ kcal/Nm}^3$

Damit ergeben sich 851,4 kcal als Unterfeuerungsbedarf pro Nm³ 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.

1270



C. Versuche mit verschiedenen Wälzgas-Dampf-Gemischen. 15

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 vergastem 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	44,0	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 Dampfmenge 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 Aufschmelzpunktes von etwa 1000°C 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 / m ³
Kesselspeisewasser	" 0,200 / m ³
Lohnstunde einschl. Verw.-kosten	" 1,200
Kapitaldienst einschl. Steuern	15 % v. Anlagekap.
Reparaturen	3 " "
Teer	RM 60,000 / t

Brikettpreisliste

Brikettpreis je t	RM	8,-	RM	10,-
Brennstoff	44,6	8,-	356,80	446,-
Strom	44,6	45	22,08	
Frishwasser	44,6	4	2,32	
Spishwasser	44,6	0,7	6,24	
Bedienung	100	8	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	
56 150 Nm ³ Synth. Gas Kosten			RM 541,28	RM 630,48
1 Nm ³ Synth. Gas Kosten			RPf 0,96	RPf 1,12

bedient, bleibt es erspart, Großversuche durchzuführen, welche zu-
meist kostspielig und recht zeitraubend sind.

V. Wirtschaftlichkeit des Pintsch-Billebrand-Verfahrens

Über das normale Wassergas, wie es in Hamburg als Beimischung zum Kohलगas 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 $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ 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
Urteeraufall	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 Restgas mit untergefeuert werden, so braucht man weniger Schwachgasgeneratoren. Der Preis der betriebsfertigen Großanlage einschl. der Förder- und 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 Teurerlöses 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 O.Gerdes betrachtete Wassergas auf $1,10 \text{ Rpf/Nm}^3$ 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 Wälgase 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.Dolch¹⁶⁾ begeht. Der Verfasser vergleicht die von O.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 koal. kg Heizwert anhand der erzielten Ergebnisse des Synthesegasversuches vom August 1935 die entsprechenden Werte ausrechnet, so ergibt sich folgendes:

Teer-Ausbeute	4,8 %
Synthesegasausbeute	$1280 \text{ Nm}^3/\text{t Brik.}$
Brennstoffverbrauch	70,5 %
1.Hillobrand-Generator	
1.Generatorgasdrucker	29,5 %

Folgt man den Überlegungen von P.Dolch, werden zur Heizgasherzeugung $0,295 (4771 - 0,048 \cdot 9000) = 1280 \text{ kcal}$ in Brikettform ohne Teer gebraucht und für die Erzeugung von 1 Nm^3 Synthesegas mit $84,2\% (\text{CO} + \text{H}_2)$ somit $1280 : 1,280 = 1000 \text{ kcal}$ an aufgegebenem Brennstoff ohne Teer. Hier errechnet P.Dolch eine über 33 % höher liegende Zahl. Es ist natürlich klar, daß danach 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 F.-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 auszuschcheiden. 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-Millebrand-Verfahren und dessen besondere Eignung für die Bedürfnisse der chemischen Industrie eingegangen. Die Ergebnisse über die bisherigen Leistungsveruche in der Hamburger Anlage werden ergänzt und die Daten eines neuen Versuches über die Herstellung von Synthesegas für die Fischer-Tropsch-Ruhrochemie-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.

S c h r i f t t u m

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 - 458.
7. Dr.-Ing.F.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 des 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. Straube und Dr. H. Grau, Bestimmung der Entgasungswärmen von Kohlen im Kalorimeter. Brennstoff-Chemie 2 (1921) 99.
15. Dr.-Ing. Dr. jur. B. Müller, 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.