

2. Teil

**Sonstige
technische Gase**

Von

Dr.-Ing. Horst Brückner

Karlsruhe

A. Schwelung von Steinkohle.

I. Allgemeines.

Bei der Entgasung der Steinkohle kommt seit etwa einem halben Jahrhundert der Gewinnung von Teer als Nebenprodukt eine immer stärkere Beachtung zu. Verhältnismäßig spät aber erst erkannte man, daß bei Innehaltung niedriger Verkokungstemperaturen das Ausbringen und der chemische Aufbau von Gas, Teer und Koks wesentlich verändert wird. In Vorarbeiten stellte Börnstein¹⁾ als erster fest, daß bei der Schwelung von Steinkohle die Ölabspaltung aus der Kohle bereits bei 200—250°, die von brennbaren Gasen dagegen erst bei 350—400° beginnt und jüngere Steinkohlen bis zu einer Erhitzungstemperatur von 450° 7—10% Schwelteer ergeben. Dessen Beschaffenheit ist infolge eines erheblich niedrigeren spezifischen Gewichtes, hohen Phenolgehaltes, Freiheit von freiem Kohlenstoff, Naphthalin und Anthrazen vollkommen verschiedenartig gegenüber Hochtemperaturteer. Diese Ergebnisse wurden von Pictet²⁾ durch Erhitzen der Kohle im Vakuum auf 500° bestätigt. Die grundlegenden deutschen Arbeiten über die Tieftemperaturdestillation stammen daraufhin aus dem Kohlenforschungsinstitut Mülheim. F. Fischer und seine Mitarbeiter³⁾ konnten vor allem zeigen, daß bei der Steinkohlenentgasung der Schwelteer das primäre Abspaltungsprodukt darstellt und der Hochtemperaturteer erst aus diesem durch Überhitzung entstehen kann. Ebenso ist der dabei gewonnene Schwelkoks von völlig andersartiger Beschaffenheit als Hochtemperaturkoks.

Der Mangel an flüssigen Brennstoffen in den ersten Nachkriegsjahren in Deutschland führte nach Entwicklung des Drehrohrschwelofens in den Jahren 1919—1925 zum Bau mehrerer Steinkohlenschwelanlagen, die jedoch fast sämtlich nach wenigen Jahren wieder außer Betrieb kamen, die letzte derselben 1929 auf der Zeche Mathias Stinnes. Die Ursache hierfür waren zunächst Materialschwierigkeiten, indem die Schwelgase außerordentlich stark korrodierend wirkten, das wesentlichste Hindernis war aber die nur sehr geringe Festigkeit des Schwelkoks. Erst in den letzten Jahren hat die Schwelung durch die Einführung zumeist stehend

¹⁾ Journ. f. Gasbel. 49, 667 (1906).

²⁾ Ber.-Deutsch. Chem. Ges. 44, 286 (1911); 46, 3342 (1913).

³⁾ Brennstoffchemie 1, 31 (1920).

angeordneter Schmelöfen mit ruhender Ladung einen neuen Ausschwing genommen, wobei es gelang, einen ziemlich festen Schmelkoks zu erzielen.

Die Grundforderungen für die Durchführung der Schmelung sind folgende:

1. Erzeugung eines in seiner physikalischen und chemischen Beschaffenheit einwandfreien, genügend sturz- und abriebfesten Schmelkokes, der mengen- wie wertmäßig das Haupterzeugnis darstellt.
2. Erzeugung eines in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften einwandfreien Schmelteers.

Diese Bedingungen setzen die Auswahl von zur Schmelung geeigneten Kohlen voraus. Es ist daher zweckmäßig, an dieser Stelle näher auf die Grundlagen der Teerbildung beim thermischen Erhitzen der Steinkohle unter Luftabschluß näher einzugehen.

2. Grundlagen der Steinkohlenschmelung.

Die Steinkohle ist aufgebaut aus hochpolymeren, zum Teil auch Schwefel und Stickstoff enthaltenden Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoffverbindungen, deren Mengenanteile sich mit zunehmendem Inkohlungsgrad nach einem höheren Kohlenstoff- und vermindertem Sauerstoff- sowie etwas geringerem Wasserstoffgehalt verschieben. Die Molekülgröße dieser Verbindungen kann nicht bestimmt werden, da deren hoher Polymerisationsgrad eine nahezu vollständige Unlöslichkeit in sämtlichen Lösungsmitteln bedingt. Nur geringe Mengen von fossilen Harzeinschlüssen, wenige Hundertstel Prozente, sind bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temperatur in Benzol, Äther und den sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich. Um einen Teil dieser hochpolymeren Kohlenstoffverbindungen in Lösung zu bringen, ist es vielmehr erforderlich, zunächst den Molekülbau zu sprengen. Dies gelingt beispielsweise durch Behandeln der Kohle mit Pyridin. In diesem quillt die Kohle auf und man erhält niedrigermolekulare, zum Teil lösungsfähige Spaltstücke. Eine ähnliche oder vielleicht sogar gleiche Depolymerisation tritt beim Erhitzen einer Kohle ein. Nach anfänglicher Abgabe von nur hygroskopisch gebundenem Wasser beginnt die Aufspaltung der Moleküle bei etwa 200°, wobei die ersten Öltröpfchen nachgewiesen werden können. Der dabei zugrunde liegende Vorgang ist vornehmlich physikalischer Art. Erst bei erheblich höherer Temperatur, je nach dem Alter der Kohle bei etwa 330—400°, fangen daraufhin die Depolymerisationsprodukte an, sich chemisch zu zersetzen. Diese chemischen Zersetzungsreaktionen, bei denen die einzelnen primär gebildeten Depolymerisationsprodukte miteinander in Reaktion treten, führen zur Abspaltung von Zersetzungswasser, Ölen, gasförmigen Kohlenstoffverbindungen, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Diese Haupt-

reaktion und damit die Abspaltung von flüssigen Produkten (Schwelteer) ist bei den meisten Kohlen bei 500° bereits vollkommen beendet. Der dabei zurückbleibende Schwelkoks ist aber weiterhin noch verhältnismäßig reich an Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff und vermag beim weiteren Erhitzen noch beträchtliche Gasmengen abzuspalten, bis schließlich ein gut ausgegarter Koks mit etwa 95% Kohlenstoffgehalt (bezogen auf Reinkoks) zurückbleibt.

Während der chemischen Zersetzung der Kohle im Temperaturgebiet von 350—450° tritt bei den Kohlen, die über genügend schmelzfähiges Bitumen verfügen, ein Plastischwerden der Kohle ein und sie backt zu einem zusammenhängenden Koks zusammen. Diese Plastizität der Kohle ist abhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit. Bei Backkohlen (Gas- und Kokskohlen) wird noch bei der üblichen Verkokungsgeschwindigkeit von 1—3° C/s ein ausreichend fester Koksrückstand erhalten. Bei jüngeren Sinterkohlen reicht diese Geschwindigkeit des Temperaturanstieges nicht mehr aus, um die sich zersetzenden Kohleteilchen zu einer zusammenbackenden Masse zu verfestigen, es sind vielmehr höhere Erhitzungsgeschwindigkeiten erforderlich. Daraus ergibt sich für die Steinkohlenschwelung, daß für gutbackende Kohlen geringere Verkokungsgeschwindigkeiten in breiteren Verkokungsräumen genügen, während jüngere Sinterkohlen hohe Verkokungsgeschwindigkeiten und nur schmale Verkokungsräume benötigen. Die Festigkeit des Schwelkokes kann ferner durch Einstampfen der Kohle erhöht werden. Bei Steinkohlen, die stark zum Blähen und zum Treiben neigen, drückt sich ferner die plastisch gewordene Kohlenmasse eng an die Wandungen an und die Entleerung der Kammern bereitet Schwierigkeiten. Diesem Nachteil kann entweder durch Verlängerung der Ausstezeit und geringe Überhitzung des Schwelkokes, die zu einem Schwinden führt, oder durch die Verwendung von Kammern mit beweglichen Wänden begegnet werden.

3. Die Schwelzeugnisse.

Der primär abgespaltene Schwelteer (Urteer, Tieftemperaturteer), der in dünner Schicht ein gelbbraunes bis dunkelbraunes Aussehen aufweist, besteht im wesentlichen nur aus gesättigten und ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, neben wenig Naphthenen. Aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol oder Naphthalin, enthält er nicht, wohl dagegen Phenole, deren Menge hauptsächlich vom Alter der Kohle abhängt. Die Schwelteerausbeute wasserstoffreicher Kohlen, wie der Cannel- und Bogheadkohle, erreicht oft 20 und mehr %, Gasflammkohlen ergeben 10—15%, Gaskohlen 8% und Kokskohlen 4—8%. Die Zusammensetzung des Schwelteeres je einer Gasflammkohle und Kokskohle nach F. Fischer¹⁾ ist etwa folgende:

¹⁾ Die Umwandlung der Kohle in Öle, 1924, S. 124.

Zahlentafel 1. Zusammensetzung des Schwelteers aus Gasflamm- und Koks-kohle.

	Gasflamm- kohle %	Koks- kohle %
Leicht- und Mittelöle	15,0	33,5
Viskose Öle	10,0	15,2
Paraffin	1,0	0,4
Phenole	50,0	14,0
Harze	1,0	4,2
Pech	6,0	19,2
Wasser und Verlust	17,0	13,5
	100,0	100,0

Bei der üblichen Hochtemperaturentgasung wird während des Erweichens der Kohle der gleiche Schwelteer abgespalten, der erst daraufhin durch Überhitzung an bereits gebildetem Koks und an den heißen Ofenwänden zu Hochtemperaturteer, der fast ausschließlich aus aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen besteht, gekrackt wird. Die Ausbeuteverminderung auf etwa die Hälfte bis ein Drittel bei dieser Krackung beruht auf einer teilweisen Zersetzung des Urteers, namentlich der höchst-siedenden Anteile desselben zu Kohlenstoff und permanenten Gasen. Die Aufklärung dieser Vorgänge erfolgte erstmalig von Pictet¹⁾, der durch Überhitzen von Urteer die Bildung von Benzol, Naphthalin und Anthrazen nachweisen konnte.

Das Ergebnis vergleichender Untersuchungen über das Teerausbringen sowie über die Zusammensetzung des Teers in Abhängigkeit von der Verkokungstemperatur durch das Bureau of Mines²⁾ zeigt die nebenstehende Abb. 1. Mit steigender Aromatisierung des Teers nimmt nicht nur dessen Gesamtmenge, sondern auch dessen Wasserstoffgehalt und infolge der Verminderung der Phenole dessen Sauerstoffgehalt

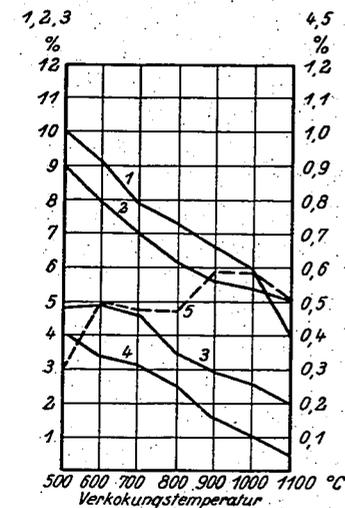


Abb. 1. Ausbeute an Schwelteer in Abhängigkeit von der Verkokungstemperatur.

- 1 Teerausbeute
- 2 Wasserstoffgehalt des Teers
- 3 Sauerstoffgehalt des Teers
- 4 < 170° siedende Anteile im Teer
- 5 Leichtölgehalt des Gases

ab. Das gleiche gilt ferner für den Gehalt des Teers an oberhalb 170° siedenden Bestandteilen, während der Leichtölgehalt (Benzin- bzw. Benzolkohlenwasserstoffe) ansteigt.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Bureau of Mines, Techn. Paper Nr. 519, 525, 542 (1925).

Die Verkokungstemperatur ist nicht nur auf das Gesamtausbringen an Teer, sondern auch für das Verhältnis von Teeröl- und Pechgehalt von großer Bedeutung (vgl. Abb. 2), wobei dem Pech sowohl im Schwelteer als auch im Hochtemperaturteer wertmäßig nur untergeordnete Bedeutung zukommt.

Aus einer mittleren Backkohle wurden von Sinnatt¹⁾ die Ausbeuten an Schwelteer in Abhängigkeit von der Schweltemperatur zu folgenden Werten bestimmt:

Zahlentafel 2. Abhängigkeit der Schwelteerzusammensetzung von der Verkokungstemperatur.

Schweltemperatur	° C	400	500	550	600	700
Ausbeute an Schwelteer . . .	%	3,9	7,06	8,00	7,60	6,24
Dichte des Teeröls	%	0,958	0,986	1,015	1,039	1,080
Phenolgehalt des Teeröls . . .	%	24,5	29,2	29,3	32,9	35,9
Gehalt des Teeröls an aliphatischen KWSt.	%	29,8	22,9	18,5	13,4	6,2

Der wichtigste Vorteil der Schwelung gegenüber der Hochtemperaturentgasung ist aber nicht nur die etwa doppelt hohe Ausbeute an Schwelteer. Die Bedeutung des Schwelteers beruht mehr auf der Art seiner Zusammensetzung, er kann beispielsweise ohne irgendwelche weitere Behandlung als Dieseltreibstoff verwendet werden. Bei seiner Druckhydrierung nach dem Verfahren der I. G. Farbenindustrie A.-G., das erstmalig im Leunawerk in großtechnischem Maßstab durchgeführt wurde, erhält man aus ihm mit einer Ausbeute von 80—90% Benzin- und Benzolkohlenwasserstoffe. Er stellt damit eines der wertvollsten Ausgangsstoffe für die Benzinsynthese unter Druck dar. Weitere 0,7—1,2% des Gewichtes der verschwelen Kohlen können aus dem Schwelgas als Benzin und Gasol ausgewaschen werden. Bei Absorptionsverfahren hat sich Gasöl als Waschöl bewährt.

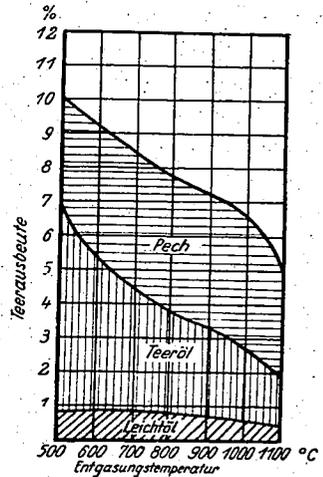


Abb. 2. Zusammensetzung des Teers in Abhängigkeit von der Verkokungstemperatur.

Die Ausbeute an Benzinkohlenwasserstoffen ist um so höher, je niedriger die Schweltemperatur ist und erreicht ihren Höchstwert bereits bei 500°. Die Kohlenwasserstoffe bestehen je aus gesättigten und ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und enthalten als Ver-

1) Journ. Inst. Petrol. Technol. 13, 171 (1927).

unreinigungen Harzbildner, Schwefelverbindungen und Pyrimidbasen. Das Benzin muß daher nach den üblichen Verfahren destilliert und raffiniert werden.

Das bei der Schwelung von Steinkohle erhaltene Schwelgas ist ebenfalls völlig andersartig zusammengesetzt als das bei der Hochtemperaturverkokung. So beträgt die Gesamtgasausbeute nur etwa 80—120 m³ gegenüber 300—350 m³/t Kohle bei einer Entgasungstemperatur von 1100°. Schwelgas enthält, je niedriger die Entgasungstemperatur ist, um so weniger Wasserstoff und Kohlenoxyd, dafür entsprechend höhere Anteile an Methan und höheren gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie die nachfolgende Zahlentafel zeigt¹⁾.

Zahlentafel 3. Ausbeute und Zusammensetzung des Gases in Abhängigkeit von der Entgasungstemperatur.

	Entgasungstemperatur					
	450°	500°	600°	700°	750°	800°
Gasausbeute m ³ /t	12,2	30,6	101	126	157	221
Gasausbeute % der Kohle	9,1	18,8	28,4	32,3	34,1	36,3
Gaszusammensetzung:						
Kohlendioxyd %	11,0	3,6	3,5	4,1	3,3	1,7
Azetylen %	—	0,4	—	0,4	—	—
Äthylen %	8,6	4,9	5,2	3,4	4,2	3,7
Benzin- bzw. Benzoldämpfe %	0,9	1,7	1,8	1,1	0,8	0,9
Kohlenoxyd %	8,8	6,5	7,1	7,9	9,4	11,9
Wasserstoff %	7,0	16,6	26,6	32,7	41,7	48,6
Methan %	25,0	37,6	35,5	34,6	29,9	26,1
Athan %	34,1	27,6	19,2	14,3	9,8	6,3

Das Steinkohlenschwelgas stellt somit für Gaswerke ein sehr wertvolles Nebenerzeugnis dar. Es kann entweder nach Verdichtung für die Verwendung in Fahrzeugmotoren herangezogen oder dem Steinkohlengas zugesetzt werden, dem daraufhin in entsprechend stärkerem Maße Wassergas zuzugeben ist.

Die Ausbeute an Schwelteer und die Beschaffenheit des Schwelkokes hängt nicht nur ab von dem Inkohlungsgrad der zur Verwendung gelangenden Kohle und damit von deren Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, sie wird in gleichem Maße bestimmt von der petrographischen Zusammensetzung der Ausgangskohle. Der Glanzkohleanteil backender Steinkohlen geht im Erweichungszustand in einen plastischen Zustand über, der dem Schwelkoks das geflossene Aussehen verleiht. Daneben enthaltene Mattkohle wird von der Glanzkohle mit durchdrungen. Der Mattkohleanteil einer Backkohle allein ergibt dagegen nur einen gesinterten Koks, der von dem ersteren jedoch den Vorteil aufweist, kaum geklüftet zu sein. Nicht verkokungsfähig ist Faserkohle, deren Schwelrückstand ein tiefschwarzes lockeres Pulver darstellt. Die höhere Schwel-

¹⁾ Gentry, The Technology of Low Temperature Carbonization, London S. 48.

gasausbeute liefert Glanzkohle, während Mattkohlte mehr Schwelteer ergibt. Untersuchungen von F. L. Kühlwein¹⁾ hierüber bei der Schwelung der petrographischen Kohlebestandteile der Gaskohle Fürst Bismarck hatten beispielsweise folgendes Ergebnis:

Zahlentafel 4. Schwelgergebnis der petrographischen Bestandteile der Gaskohle Fürst Bismarck.

	Durchschnittsprobe	Anreicherung an		
		Glanzkohle	Mattkohle	
Petrographische Zusammensetzung:				
Vitrit	o/o	31,0	66,0	9,0
Clarit	o/o	46,0	28,0	5,0
Durit und Übergänge	o/o	18,0	4,0	84,0
Fusit	o/o	5,0	2,0	2,0
Aschegehalt	o/o	5,3	2,2	5,2
Flüchtige Bestandteile	o/o	36,7	35,3	37,4
Backfähigkeitszahl		5	9	2
Schwelgergebnis (bezogen auf Trockenkohle)				
Teer	o/o	8,95	9,7	14,5
Koks	o/o	76,5	76,0	74,0
Gas	nl/kg	110	119	98
Unt. Heizwert des Gases	kcal/m ³	5835	5765	5950
Koksbeurteilung:				
Sturzfestigkeit > 30 mm nach 4 Stürzen	o/o	84,0	84,0	81,0
Abriebfestigkeit > 10 mm	o/o	21,0	24,0	6,0
Abriebfestigkeit < 10 mm	o/o	79,0	76,0	94,0

Die fortwährende Änderung in der Gefügezusammensetzung bringt es mit sich, daß die Schwelung von Steinkohle einer fortwährenden laboratoriummäßigen Überwachung bedarf. Ferner ist der jeweils günstigsten durchschnittlichen Kornzusammensetzung die notwendige Beachtung zu schenken, um einen möglichst sturz- und abriebfesten Schwelkoks zu erhalten. Bestimmte allgemeine Gesetzmäßigkeiten hierüber konnten noch nicht ermittelt werden. Die zuweilen geäußerte Ansicht, daß je feiner das Kohlenkorn, desto fester und homogener der Koks, ist nicht allgemein zutreffend.

Hinsichtlich der Schwelwürdigkeit der Kohlen der verschiedenen Kohlenreviere hat Kühlwein (s. o.) folgendes auf Grund eingehender Untersuchungen festgestellt:

Günstig für die Schwelung sind vor allem die Saarkohlen, die reich an Bitumen sind, daher gut backen und eine hohe Teerausbeute ergeben. Zum Teil besitzen sie ein so ausgeprägtes Erweichungsverhalten, daß sie zweckmäßig mit Duritanreicherungen (Mattkohle) abgemagert werden, wodurch die Schwelteerausbeute weiter gesteigert wird. Ruhrkohlen enthalten zumeist einen höheren Anteil an Glanzkohle, der sie zum Verschwelen etwas ungeeigneter erscheinen läßt. Durch ent-

¹⁾ Glückauf 71, 1078 (1935).

sprechende Aufbereitungsverfahren kann jedoch der schwelwürdigere Duritanteil angereichert werden.

Die Schwelung oberschlesischer Kohlen, abgesehen von den Backkohlen, bietet Schwierigkeiten, da deren Duritanteil ein nur geringes Back- und Sintervermögen aufweist.

Durch entsprechende Kohlenauswahl ist es daher möglich, für die Schwelung Steinkohlen heranzuziehen, die eine Ausbeute von 10—12% Schwelteer und zum Teil noch höher bei gleichzeitiger Gewinnung eines stückigen und hinreichend festen Schwelkokes erhalten lassen.

Der Schwelkoks unterscheidet sich ebenfalls wesentlich von dem Hochtemperaturkoks. Infolge seiner verhältnismäßig niedrigen Entstehungstemperatur fehlt ihm ein Gehalt an Graphit vollständig, der ihn aufbauende Kohlenstoff ist vielmehr amorph. Dies bedingt seine schwarze Farbe und das Fehlen eines harten metallischen Klanges. Bei geeigneter Kohlenauswahl und unter Einhaltung bestimmter Entgasungsbedingungen besitzt er jedoch genügende Dichtigkeit und Härte

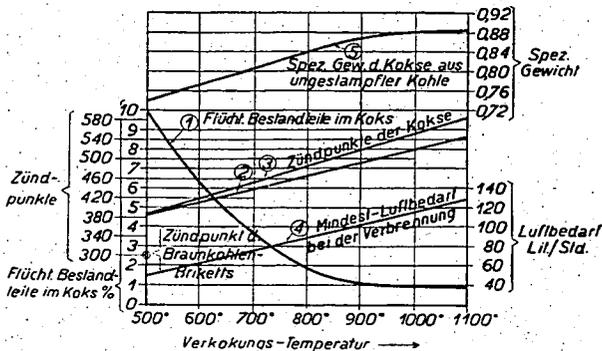


Abb. 3. Eigenschaften des Kokes in Abhängigkeit von der Verkokungstemperatur.

bei nur geringer Zerreiblichkeit. Sein Hauptvorteil ist die leichte Verbrennlichkeit, die seine Verwendung als Haushaltbrennstoff an Stelle von nicht backenden Kohlen ermöglicht. Seine leichte Entzündbarkeit beruht nicht etwa auf seinem hohen Gehalt an flüchtigen, gasförmigen Bestandteilen, sondern auf seinem groboberflächigen Gefüge; denn brennbare Gase besitzen sämtlich Zündtemperaturen erst oberhalb 600°. Auf seiner Oberfläche wird vielmehr Luftsauerstoff adsorbiert, der in chemische Bindung übergeht. Die dabei entwickelte positive Wärmetönung bewirkt eine Temperatursteigerung, die die weitere Sauerstoffaufnahme beschleunigt, bis die Zündung eintritt. Die leichte Verbrennlichkeit des Schwelkokes hat ihm daher auch auf dem Gebiet des Fahrzeuggeneratorenbetriebes ein neues Anwendungsgebiet erschlossen. Die

wichtigsten Eigenschaften des Kokes in Abhängigkeit von der Entgangstemperatur zeigt die Abb. 3 nach F. Puening¹⁾.

Die oben aufgezeigten Schwierigkeiten in der Herstellung eines genügend harten Schwelkokes bedingen eine sorgfältige Auswahl der Ausgangskohlen und die Einhaltung bestimmter Verkokungsbedingungen. Es ist leicht verständlich, daß gröbere Kohlenstücke, die während ihrer Verkokung in ihrer Struktur erhalten bleiben, die Koksfestigkeit in zu starkem Maße herabsetzen würden. Für die Schwelung darf vielmehr im allgemeinen nur gut backende Feinkohle, deren Korngröße 1 mm tunlichst nicht überschreiten soll, herangezogen werden. Das Fehlen einer nachträglichen Graphitierung des Kokes bedingt ferner, daß die feinkörnige Ausgangskohle in ihrem Erweichungsbereich genügend plastisch wird, um dem Schwelkoks ein gleichmäßiges feinkörniges Gefüge zu geben. Dies wird befördert durch eine Erhöhung der Verkokungsgeschwindigkeit auf 5—10° C Temperatursteigerung/min gegenüber 1—3°/min bei der Hochtemperaturverkokung in Kammeröfen. Um den Verwendungsbereich des Schwelkokes möglichst weitfassend zu gestalten, hat es sich ferner als zweckmäßig erwiesen, Ausgangskohlen zu wählen, deren Aschegehalt 6% nicht überschreitet, damit der Aschegehalt des daraus gewonnenen Schwelkokes nicht höher als 8% ist.

Die Wirtschaftlichkeit der Steinkohlenschwelung wird in weitgehendem Maße von dem Erlös für Schwelteer, Schwelbenzin und Schwelkoks beeinflusst. Durchschnittlich ist mit folgendem Ergebnis zu rechnen:

Erzeugnisse bei der Schwelung von 1000 kg trockener Gaskohle (1100 kg feuchte Kohle).

80 kg Schwelteer	RM. 60.—/t	RM. 4,80
10 kg Schwelbenzin	» 0,24/kg	» 2,40
80 m ³ Überschußgas mit einem Heizwert von H ₀ = 6250 kcal/m ³ entsprechen rd.		
115 m ³ Stadtgas (H ₀ = 4300 kcal/m ³)	» 0,02/m ³	» 2,30
		<hr/> RM. 9,50
780 kg Schwelkoks	» 36,—/t	» 28,08
	Gesamterlös:	<hr/> RM. 37,58
Kohleneinstandspreis	RM. 22,—/t	» 24,20
		<hr/>
Wertüberschuß je t Trockenkohle		RM. 13,38

Diese Aufstellung zeigt, daß der Verkaufswert der Schwelzerzeugnisse die Kohlegestehungskosten bei der Annahme der obenstehenden Preise um RM. 13,38/t durchgesetzte Gaskohle übersteigt. Unter Berücksichtigung von etwa RM. 6,50 Betriebs- und Abschreibungskosten

¹⁾ Öl und Kohle 2, 251 (1934).

der Schwelanlage verbleibt somit ein bescheidener Gewinn. Es ergibt sich aber weiterhin, daß die Wirtschaftlichkeit der Schwelung in gleich starkem Maße von dem Kohleneinstandspreis und von den Betriebskosten abhängt und diese so weit als möglich herabgedrückt werden müssen.

Das wichtigste Erfordernis ist jedoch ein genügend breites und aufnahmefähiges Gebiet für den Schwelkoks. Während Schwierigkeiten im Absatz des Schwelbenzins und Schwelteeses nicht vorliegen, muß für den Schwelkoks erst ein Abnehmerkreis geschaffen werden.

Schwelkoks wird nicht mit Unrecht in verschiedenen Ländern als der »nationale« Brennstoff bezeichnet. Dies gilt für alle Länder, die über genügend Lagerstätten von festen Brennstoffen verfügen, denen es aber an Erdöllagern mangelt. Welches sind nun die Absatzmöglichkeiten für Schwelkoks?

Große Hoffnungen sind in der Presse auf seine Verwendung in Fahrzeuggeneratoren bei der Umstellung von Nutzkraftwagen auf heimische Kraftstoffe gesetzt worden. Dies ist aber nur bedingt richtig. Die Aufnahmefähigkeit des Kraftfahrzeugbetriebes für Schwelkoks ist nur gering. Von dem gesamten deutschen Bestand am 1. Juli 1936 von 15567 Omnibussen hatten 48, von 269581 Lastkraftwagen 798 und von 30876 Zugmaschinen 17 Generatorbetrieb¹⁾. Personenkraftwagen müssen dabei völlig ausscheiden, da bei diesen eine Umstellung nicht in Betracht kommen kann.

Bei einem Vergleich des Brennstoffaufwandes sind dabei folgende Verhältniszahlen zugrunde zu legen:

Mengenverhältnis: 1 l Benzin-Benzol-			entspricht
gemisch	2,5 kg Holz oder	1,5 kg Schwelkoks	
Preise: RM. 370.—/1000 l	RM. 30.—/t	RM. 28.—/t	
Preisverhältnis:	1 : 5	1 : 8,8	
	oder:		

Mengenverhältnis: 1 l Gasöl entspricht	3,6 kg Holz oder	2,1 kg Schwelkoks
Preise: RM. 180.—/1000 l	RM. 30.—/t	RM. 28.—/t
Preisverhältnis:	1 : 1,7	1 : 3,3

Unter Annahme einer jährlichen Fahrstrecke der Nutzkraftwagen von 40000 km und einem Verbrauch von 60 kg Schwelkoks entsprechend 40 l Benzin-Benzol-Gemisch/100 km (der Vergleich mit Gasöl ergibt ein ähnliches Bild) beträgt der bisherige Bedarf an Schwelkoks nur 20712 t, d. h. so viel, wie eine einzige Schwelanlage mit einem täglichen Durchsatz von etwa 100 t/Tag Steinkohlendurchsatz herstellt. Damit wäre verbunden gleichzeitig ein Anfall von 265 t Schwelbenzin und von 2130 t Schweltees, d. h. für die Brennstoffwirtschaft nur ganz unbedeutend.

¹⁾ Von den Omnibussen hatten 25,2%, von den Lastkraftwagen 10,6% Dieselantrieb und 71,9 bzw. 86,3% Vergaserbetrieb.

liche Mengen. Dazu kommt noch, daß bisher der größte Teil der Fahrzeuggeneratoren mit Holz und ein weiterer mit Anthrazit betrieben wird. Auch durch eine vermehrte Umstellung von Nutzkraftfahrzeugen auf Generatorenbetrieb kann wohl der Verbrauch an flüssigen Kraftstoffen eingeschränkt werden, die Mehrerzeugung an solchen bleibt jedoch in verhältnismäßig engen Grenzen.

Das für die Einführung der Steinkohlenschwelung wichtigste Verwendungsgebiet des Schwelkokes ist sein Verbrauch als Haushaltbrennstoff an Stelle von Anthrazit und Flammkohle; der Weg, der sich in England bereits angebahnt hat, da in diesem Land der rauchlos verbrennende Brennstoff aus feuerungstechnischen und klimatischen Gründen bevorzugt wird.

In Deutschland betrug der Steinkohlenverbrauch für Hausbrand, Landwirtschaft und Platzhandel im Jahre 1934 14 798 000 t Kohle neben 5 926 000 t Koks. Diese Verbrauchergruppe ist mit 25,5% des Gesamtabsatzes weitaus die größte und übertrifft wesentlich den Brennstoffbedarf der Eisenbahnen und der metallurgischen Industrie. Der Hauptanteil der dabei verwendeten Kohlen sind Koks-, Gas- und Gasflammkohlen (88,5% der gesamten Steinkohlenförderung entfallen auf diese Kohlenarten und nur 11,5% auf Magerkohlen), die nahezu sämtlich zur Schwelung geeignet sind. Bei einem Ersatz von nur 10% dieses Haushaltsteinkohlenbedarfs durch Schwelkoks stände dagegen ein Mehr von etwa 20 000 t Schwelbenzin und von 150 000 t Schweltee, der bei seiner Hydrierung 120 000 t Benzin ergibt, der nationalen Kraftstoffwirtschaft zur Verfügung.

Es ist daher ein wichtiges Erfordernis für die Energiewirtschaft, den Haushaltbrennstoffbedarf allmählich auf einen stärkeren Verbrauch von Koks und Schwelkoks hinzulenken. Steinkohlenschwelkoks kann die Steinkohle in zahlreichen Fällen ersetzen und weist gegenüber der letzteren in seinen Brennbedingungen sogar Vorzüge auf.

4. Die Schwelverfahren.

In England hat die Steinkohlenschwelung erheblich früher als in Deutschland Fuß fassen können. Das von Th. Parker¹⁾ bereits im Jahre 1906 ausgearbeitete Coalite-Swelverfahren ist nicht nur das älteste von allen, sondern gleichzeitig das einzige, das sich trotz großer und oft unüberwindlich erscheinender Schwierigkeiten bis in die Gegenwart erhalten konnte. Es ist nunmehr seit 26 Jahren erfolgreich in den Großbetrieb eingeführt worden und hat sich in jeder Beziehung sehr gut bewährt. Der grundsätzliche Unterschied in der englischen und ersten deutschen Steinkohlenschwelung war, daß Parker von Beginn an er-

¹⁾ E. P. 14 365; vgl. ferner Low Temperature Carbonisation, London 1924, S. 56, und W. A. Bristow, Brennstoffchem. 16, 281 (1935).

kannte, daß die Entwicklungsmöglichkeit und Wirtschaftlichkeit eines jeden Schwelverfahrens in erster Linie von der Beschaffenheit und insbesondere von dem Formwert des Schwelkokes abhängig ist, während der gleichzeitig anfallende Schwelteer nur ein sehr wertvolles Nebenprodukt darstellt. Es konnten daher die bei der älteren deutschen Braunkohlenschwelindustrie und der schottischen Ölschieferschwelung gesammelten Erfahrungen nur zu einem geringen Teil für die Steinkohlenschwelung von Nutzen sein, da die beiden eben genannten Verfahren vornehmlich auf die Gewinnung von Schwelteer eingestellt waren und die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials nach der thermischen Behandlung von nur untergeordneter Bedeutung war. Daß Parker den Kern des Verfahrens richtig erkannt hatte, ergibt sich bereits aus der Fassung des Patentanspruchs »Verfahren zur Erzeugung eines Brennstoffs durch teilweise zersetzende Destillation der Kohle bei niedriger Temperatur, wobei ein Brennstoff einheitlicher Beschaffenheit und hohem Heizwert erzeugt wird und der Koks im offenen Feuer bei rauchloser Verbrennung eine hohe Temperatur erzeugt«. Es sollte somit ein stückiger, gasreicher Koks gebildet werden, der infolge der Abspaltung aller Teerbestandteile rauchlos verbrennt, aber infolge der niedrigen angewendeten Entgasungstemperatur in seiner Verbrennlichkeit, Reaktionsfähigkeit und hohem Wasserstoffgehalt dem Ausgangsbrennstoff im wesentlichen gleich bleiben sollte. Von Parker selbst stammt auch der Ausdruck Coalite, der heute im englischen Brennstoffhandel zu einem feststehenden Begriff für Schwelkoks geworden ist.

Die erste, von Parker errichtete Schwelanlage bestand aus vertikal angeordneten, direkt beheizten Retorten aus Gußeisen von engem Querschnitt. Nachdem diese sich jedoch nicht bewährten, wurde die Schwelung in Vertikalkammern durchgeführt, die im Innern zwei Eisenplatten enthielten, die die Kohle an die Kammerwandung anpreßten. Durch Lockerung der Stellung der Platten stürzte der gebildete Schwelkoks in eine darunter angeordnete Kühlkammer und konnte aus dieser abgezogen werden. Der Nachteil dieser Öfen war ihre nur geringe Durchsatzleistung.

Parker ging daher wieder dazu über, die Schwelung in gußeisernen Rohren durchzuführen, wobei es infolge der zwischenzeitlichen Fortschritte auf dem Gebiet der Gußtechnik gelang, mehrere Rohre jeweils zu Bündeln zusammenzufassen. Nach einem Kostenaufwand von mehr als 20 Mio. RM. war das Verfahren schließlich so weit durchgebildet, daß es in mehreren Großanlagen nünmehr mit wirtschaftlichem Erfolg betrieben wird.

Die Low Temperature Carbonisation Limited in London betreibt selbst zwei Werke, von denen das erste Ende 1927 zu Barugh in Betrieb kam und seitdem ununterbrochen arbeitet. Es besteht aus 5 Ofengruppen zu je 32, insgesamt also 160 Retorten, die täglich 275 t Kohle durch-

setzen. Eine Tochtergesellschaft unter dem Namen Doncaster Coalite Limited betreibt in der Nähe von Doncaster ein Werk, das 8 Gruppen von je 36 Öfen, insgesamt also 288 Retorten umfaßt; hier werden täglich rd. 500 t Kohle verschwelt.

Eine dritte Anlage wurde im Jahre 1931 in Greenwich für die South Metropolitan Gas Co. in London erbaut. Sie besteht aus 180 Schmelöfen mit einem Jahresdurchsatz von 103000 t Kohle.

Im Herbst 1936 ist ferner von der Low Temperature Carbonisation Ltd. mit der Bolsover Collieries Co. ein langfristiger Liefervertrag für schwelwürdige Steinkohle abgeschlossen worden. Es wird in unmittelbarer Nähe der Zeche eine Schmelanlage mit zunächst 288 Retorten errichtet, deren Zahl allmählich auf 432 erhöht werden soll. Der Betrieb der Anlage soll durch die Derbyshire Coalite Co., eine weitere Tochtergesellschaft der Low Temperature Carbonisation Ltd. durchgeführt werden. Im ganzen waren im Jahre 1935 drei Coalite-Schmelwerke in England in Betrieb, die aus insgesamt 628 Öfen bestehend, jährlich 370000 t Kohle verarbeiten konnten. Diese Zahl erhöht sich 1937 auf zunächst 916 Öfen mit einer Verarbeitungsmöglichkeit von etwa 550000 t Kohle.

Der Aufbau des Coalite-Schmelofens ist folgender (vgl. die nebenstehende Abb. 4). Ferner ist er in der Abb. 5 in mehreren

Schnitten wiedergegeben, in der Mitte wird ein Querschnitt durch die eigentliche Retorte gezeigt. Diese besteht aus einem zwei Reihen von je 6 oder 9 Rohren bildenden Gußstück. Die Anordnung der sich nach unten allmählich erweiternden Rohre zueinander ist, wie der Querschnitt der Abb. 4 erkennen läßt, so getroffen, daß die Rohre einer Reihe in die Lücken der daneben stehenden greifen, wodurch der Wärmeübergang begünstigt und der ganze Retortenbau zusammengedrängt wird. Unten im Retortenmundstück ist unmittelbar unter den Enden der Rohre eine die Retorte abdeckende Tür angebracht, die wie bei den Vertikal-kammeröfen der Gaswerke mit einer seitlich waagrecht verlagerten Welle starr verbunden, durch deren Drehung geöffnet und geschlossen werden kann. Die Retorten sind immer paarweise angeordnet und jedes

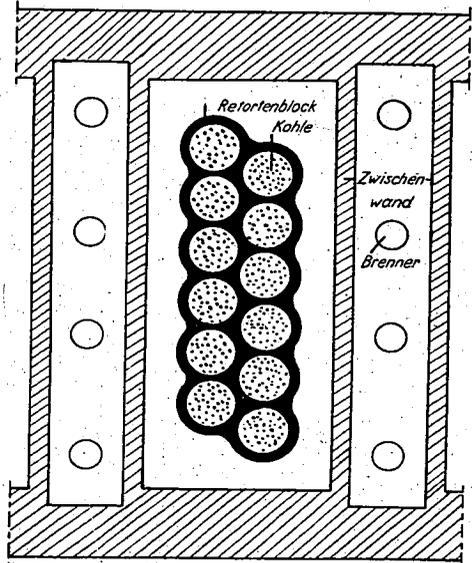


Abb. 4. Schmelofen nach dem Coalite-Verfahren.

Paar mündet unten in eine gemeinschaftliche Kokskühlkammer, deren Bodenende verjüngt und mit einer durch Wasserverschluß abdichtenden Austragschleuse versehen ist. Der hier abgezogene kalte Schwelkoks fällt auf ein Förderband zur Überführung in die Siebanlage. Zwei Ofenblöcke bilden jeweils eine Ofengruppe mit einer gemeinsamen Vorlage.

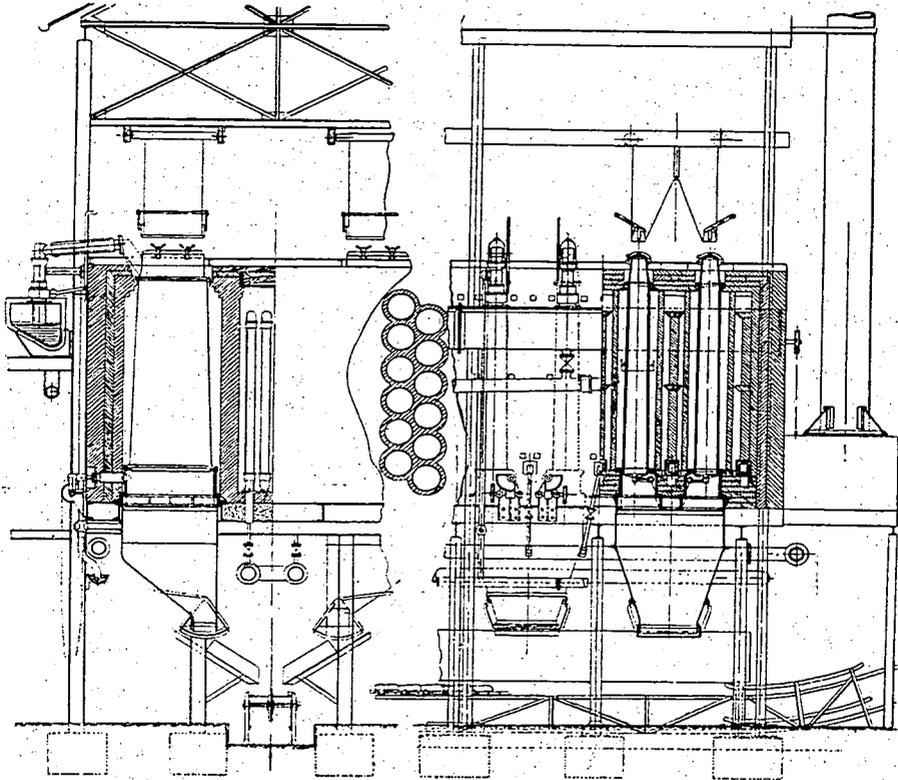


Abb. 5. Quer- und Längsschnitte durch den Coalite-Schelofen.

Für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist die Haltbarkeit der Retortengußblöcke von ausschlaggebender Bedeutung. Auf Grund der jahrzehntelangen Erfahrungen gelang es schließlich, geeignete Gußlegierungen herzustellen, die sowohl gegen Temperaturwechsel als auch gegen chemischen Angriff durch die Destillations- und Heizgase genügend Widerstand aufweisen. Der Guß selbst erfordert die sorgfältige Einhaltung bestimmter Temperaturen und eine durch Erfahrungen genau geregelte Abkühlungsgeschwindigkeit, um Spannungen zu vermeiden.

Von großer Bedeutung ist ferner die Art der Beheizung der Retortenblöcke. Sie erfolgt ausschließlich durch Strahlung. An den Längsseiten des Blockes befinden sich zwei Heizkammern, die durch eine geschlossene Wand jedoch von den Blockwänden abgetrennt sind. Die Wärme der Heizgase wird von der Zwischenwand aufgenommen und von dieser nach innen auf den Block abgestrahlt. Die Heiz- und Verbrennungsgase kommen dadurch mit den Blockwänden nicht in Berührung. Die Zwischenwandungen bestehen aus einem Zellengefüge, so daß 70% der Wandfläche nur 12,5 mm dick sind. Dadurch ist es möglich, daß diese Wandungen die im Betrieb auftretenden Temperaturschwankungen aufnehmen können. Die Beheizung der Zellenwände, die jeweils die Seitenwände der Heizkanäle darstellen, erfolgt in der bei Kammeröfen üblichen Art durch stufenweise Verbrennung von Gas und Luft, die durch Brenner in der Heizkanalsolehle zugeführt werden. Die Verbrennungsluft wird in Gleichzugwärmeaustauschern, die in der Längsrichtung der Retorten, durch eine Wand von diesen abgetrennt, eingebaut sind, vorerhitzt, wie dies der linke Teil der vorstehenden Abbildung 5 zeigt. In diesen von den Verbrennungsgasen durchströmten Kammern befinden sich Eisenrohre, die durch Doppelkrümmer an den Enden zu einer Schlange vereinigt sind und durch die die Verbrennungsluft mittels eines Gebläses zugeführt wird. Diese Luftvorwärmerrohre sind von außen leicht zugänglich und können ohne betriebliche Schwierigkeiten ausgewechselt werden. Die sorgfältige Art der Durchführung der Heizung führt neben einem hohen feuerungstechnischen Wirkungsgrad zu einer lang anhaltenden Beständigkeit der Schwelretortenblöcke, die zum Teil nach mehrjährigem ununterbrochenem Betrieb noch keine Korrosionen oder Verschleiß aufwiesen. Andererseits ist die Haltbarkeit der Retorten für die Wirtschaftlichkeit des Schwelverfahrens von ausschlaggebender Bedeutung.

Der Betrieb des Coalite-Schwelverfahrens wird wie folgt durchgeführt. Je zwei Retorten werden von der Ofenbühne aus gleichzeitig durch einen Hängebahnwagen, der genau abgemessen die erforderliche Kohlenmenge enthält, gefüllt und daraufhin wird das Ventil im Gasabzugsrohr geöffnet. Die Speisung der Wassertassen der Retortenverschlüsse erfolgt selbsttätig mit dem aus den Wassermänteln der Liegerohre abfließenden Kühlwasser. Die Tauchung kann daher durch eine teilweise Verdampfung des Wassers nicht aufgehoben werden. Vor Beginn einer Ofenfüllung entleert man zunächst den nach der vorhergehenden Entgasung in der unter den Retorten befindlichen Kühlkammer abgekühlten Koks auf das darunter befindliche Förderband. Nach Schließen der Kammer werden die Bodentüren des Retortenpaares aufgeklappt, so daß der Schwelkoks in die Kühlkammern hinabrutscht, die Türen werden wieder geschlossen und die Retorte wird von oben mit Einsatzkohle gefüllt. Die Dauer einer Entgasung beträgt vier Stunden.

Das durch Liegerohre austretende Schwelgas wird sofort in diesen indirekt mit Wasser gekühlt, so daß die dabei verflüssigten Kohlenwasserstoffdämpfe die Viskosität des Dickteeres erniedrigen und der Teer ohne die Bildung von Ansätzen abfließt. In der für eine Ofengruppe jeweils gemeinsamen Vorlage werden etwa 80% der gesamten Teermenge gesammelt. Nach weiterer Kühlung in einem Luftpühler wird das Gas in einem elektrostatischen Teerscheider mit verbleiten Elektroden bei 50000 Volt Gleichstrom entteert. Anschließend wird das im Schwelgas enthaltene Ammoniak nach dem direkten Verfahren mit verdünnter Schwefelsäure gebunden, in einem Wasserröhrenkühler weiter abgekühlt, in einem Gassauger schwach verdichtet und der Gehalt an Leichtölen aus dem Gas in einem Ölwäscher mit Gasöl ausgewaschen. Das gereinigte entbenzinierte Schwelgas dient zum größten Teil zum Beheizen der Schwelöfen, der restliche Anteil kann als Industriegas oder als Zusatzgas für Stadtgas verwendet werden.

Die Schwelung wird unter schwachem Unterdruck durchgeführt. Dabei hat es sich gezeigt, daß eine vollkommene Dichtheit der Anlage unbedingtes Erfordernis ist. Andernfalls wird bei der elektrostatischen Teerscheidung ein Teil des Luftsauerstoffes in Ozon übergeführt, das wiederum Schwefelwasserstoff zu Schwefel oxydiert, worauf der Schwefel unliebsame Verstopfungen des Gassaugers und anderer Geräte herbeiführt.

Die Ausbeuten bei dem Coalite-Schwelverfahren auf dem Werk Askern der Doncaster Coalite Ltd. wurden zu folgenden Werten (bezogen auf 1 t Einsatzkohle) festgestellt:

Schwelkoks	711,2 kg (71,2%)
Schwelteer	81,7 l (8,47%)
Rohleichtöl	13,6 l (1,03% nach Reinigung)
Schwelgas	112 m ³ (H ₀ = 6675 kcal/m ³)
Ammonsulfat	1,8 kg
Schwelwasser	90,8 l

Die Rohanalysen der durchgesetzten Kohle sowie des erhaltenen Coalite ergaben als Durchschnittswerte:

		Gewaschene Feinkohle	Coalite
Flüchtige Bestandteile	%	32,29	6,01
Asche	%	3,82	5,03
Wasser	%	7,86	1,72
Schwefel	%	1,02	0,96

Die Beschaffenheit des Schweltees und Benzins war folgende:

Zahlentafel 5a. Siedeanalyse von Coalite-Schweltee.

bis °C	100	170	180	190	200	210	220	230	240
Destillat Vol. %	4,8	5,6	6,0	7,2	9,6	14,8	18,2	22,6	28,0
bis °C	250	260	270	280	290	300	310	320	330
Destillat Vol. %	32,4	36,0	39,2	42,4	44,8	47,2	50,4	53,2	56,0
bis °C	340	350	360	Rückstand					
Destillat Vol. %	58,4	60,8	65,2	34,8					

Zahlentafel 5b. Zusammensetzung von Coalite-Schweltee.

Wasser	2,4%	Benzolunlösliche	
Saure Anteile im Destillat		Anteile	0,487%
bis 315°	28,0%	Asche	0,032%
Saure Anteile im gesamten		Fester Kohlenstoff-	
Destillat bis 360°	45,2%	rückstand	5,76%
Saure Anteile im Schwel-		Heizwert	9432 kcal/kg
tee	28,4%	Schwefel	0,51%

Zahlentafel 5c. Beschaffenheit des gereinigten Schwelbenzins.

Spez. Gewicht	0,763
Siedebeginn	44° C
Oktanzahl	86—92

Zahlentafel 5d. Siedeanalyse des gereinigten Schwelbenzins.

bis °C	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	153,3
Dest.Vol. %	2	8	21	36	51	65	77	87	93	96,5	97

Destillationsrückstand 1%, Verlust 2%.

Die Kosten des Coalite-Schwelverfahrens betragen etwa RM. 2,40 je t durchgesetzte Kohle, während die Kosten der Gasreinigung etwa die gleichen wie bei der Hochtemperaturentgasung sind.

Der infolge der schmalen zylindrischen Form der Schwelretorten dichte nahtfreie Coalite-Schwelkoks wird gebrochen, gesiebt und dient vornehmlich für Hausbrandzwecke, aber auch für Zentralheizungskessel und für den Generatorenbetrieb von Nutzfahrzeugen als Brennstoff. Um seinen Kleinabsatz bei der Arbeiterbevölkerung zu erleichtern, ist er ferner in starken Papiersäcken mit etwa 6 kg Inhalt im Handel, von denen wöchentlich oft mehr als 50000 Stück abgesetzt werden.

Der Schwelteeer wird seit 1936 in den Hydrieranlagen in Billingham-on-Tees der Imperial Chemical Industries, Ltd. nach dem Verfahren der I.-G. Farbenindustrie A.-G. in Benzin übergeführt; das Kohlenbenzin ist nach seiner Raffination direkt als Vergasertreibstoff verwendbar. Das Schwelgas dient vorerst vornehmlich als Heizgas für Schwelöfen, infolge seines hohen Heizwertes eignet es sich jedoch in hohem Maße zur Beimischung zu Stadtgas oder in verdichtetem Zustand als Flaschengas.

Sehr ähnlich dem Coalite-Schwelverfahren ist das Verfahren von Tozer¹⁾. Bei diesem ist im wesentlichen nur die Form der ebenfalls gußeisernen Schwelretorte anders gestaltet. Sie besteht, wie die nachstehende Abb. 6 zeigt, aus drei ineinander angeordneten Gußzylindern,

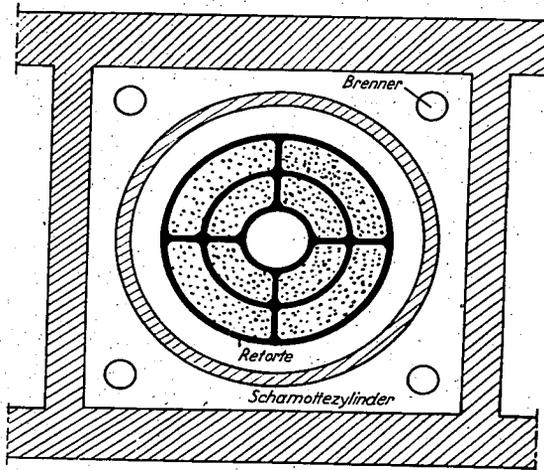


Abb. 6. Schwelofen nach dem Tozer-Verfahren.

die in Abständen von je 90° durch Zwischenwände in insgesamt acht Sektoren unterteilt sind. Diese sind verhältnismäßig sehr schmal und erzielen damit eine sehr hohe Verkokungsgeschwindigkeit der Kohle. Bei mehreren im Betrieb befindlichen Tozer-Schwelöfen hat sich eine Beständigkeit der Gußeisenretorte von mehr als acht Jahren gezeigt. Diese lange Lebensdauer der Retorte wird ermöglicht durch Umkleidung derselben mit einer Zwischenwand, die durch Gasbrenner aufgeheizt wird und die Wärme im wesentlichen nur durch Strahlung nach dem Innern überträgt. Im übrigen gilt für das Tozer-Schwelverfahren auch das bei dem Coalite-Verfahren Gesagte.

Neue Wege hat dagegen Illingworth²⁾ mit der von ihm geschaffenen Retorte aus gußeisernem Doppel-T-Eisen geschaffen (Abb. 7). Je zehn

¹⁾ Technology of Low Temperature Carbonization, 1928, Baltimore, S. 252.

²⁾ Canad. Department of Mines, Investigations of Fuel Nr. 721 (1932).

derselben sind an ihren Schmalkanten zusammengesetzt und bilden neun Schwelzellen, die von einem Schamottemauerwerk umkleidet sind und an ihren Längsseiten von außen mit Gas auf ungefähr 750—800° beheizt werden. Dadurch wird nach Beendigung der Schwelung der Kohle eine Steigerung der Temperatur auf etwa 700—720° und damit eine Schrumpfung des Schwelkokes erzielt, so daß der Koks leichter nach Öffnen der unteren Verschlüsse aus den Retorten herausfällt. Dadurch ist auch eine Erhöhung der Zündtemperatur des nach dem Illingworthschen Verfahren erhaltenen Schwelkokes gegenüber nach denen anderer Verfahren bedingt. Dieser Schwelkoks kommt in seinem brenntechnischen Verhalten mehr dem Koppersschen Mitteltemperaturkoks gleich. Ein wesentlicher Vorteil des Illingworthschen Verfahrens ist es ferner, daß die Kohle in die Retorten eingestampft werden kann. Davon wird jedoch bisher in der Praxis kein Gebrauch gemacht. Der Illingworth-Ofen stellt ferner den Vorläufer für die Steinkohlenschwelung nach dem Verfahren von Dr. C. Otto & Co., Bochum, in Vertikalkammeröfen mit Eiseneinsätzen für die Verbesserung des Temperaturüberganges auf die Kohle dar.

Im Jahre 1936 wurden auf der Kokerei New Brancepeth durch P. A. Schwarz¹⁾ Untersuchungen über Möglichkeit der Verwendung von schmalen Kammeröfen zur Verschmelzung von Steinkohle mit Erfolg durchgeführt. Zur Verfügung standen alte Abhitzeöfen von Dr. Otto & Co. von 220—260 mm Breite, 10280 mm Länge und 2390 mm Gesamthöhe (Füllhöhe 2010 mm). Nach Umbau der Beheizung auf die doppelte Zahl entsprechend kleinerer Brenner wurde die Temperatur in den Heizzügen auf 800° und in den Abgaszügen auf 700° eingestellt, so daß die Innenwandtemperatur der Kammer nur 600° betrug. Infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Kohle dehnte sich die notwendige Schweldauer auf 20 Stunden aus. Unter Verwendung eines Gemisches von 95% Durhamfeinkohle und 5% Schwelkoksgrus mit einem durchschnittlichen Wassergehalt von 6% wurde je t Kohle eine Ausbeute von 5—6% Schwelteer sowie von 9,1 l Benzin und von 185—200 m³ Schwelgas ($H_0 = 6250 \text{ kcal/m}^3$) erhalten. Der restliche Gehalt des Schwelkokes an flüchtigen Bestandteilen betrug in der Nähe der Kammer-

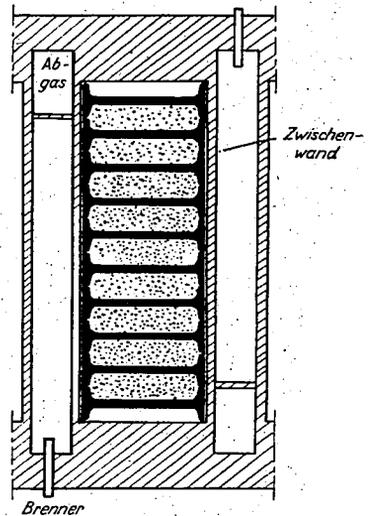


Abb. 7. Schwelofen nach dem Illingworth-Verfahren.

¹⁾ The Gas World 105, Nr. 2727 (1936), Coking Section S. 17.

wandung 2,20%, in der Mitte der Kammer 7,70% und als Gesamtmittel 5,10%. Ferner gelang es, nach Senkung der Schweltemperatur auf im Mittel 480° unter gleichzeitiger Verlängerung der Ausstezeit auf 25 Stunden aus nicht backender Gasflamkohle (Northumberland) unter Zusatz von je 10% Kokskohle (Durham) und 10% Schwelkoksgrus einen sturz- und abriebfesten Schwelkoks mit einem Restgehalt von 9,4% flüchtigen Bestandteilen herzustellen. Auch in seiner Verbrennlichkeit und in seinem Wärmespeichervermögen entsprach er vollkommen den an Schwelkoks zu stellenden Bedingungen. Der tägliche Durchsatz eines Ofens war etwa 4 t Kohle (ausschließlich Schwelkoksgrus), die Aufwendungen für die Schwelung betragen jedoch infolge der Verlängerung der Ausstezeit und den damit verbundenen ungünstigeren wärmewirtschaftlichen Verhältnissen etwa das Doppelte der einer normalen Verkokung.

Ein völlig andersartiger Weg wird hingegen bei dem englischen N.C.O.-Schwelverfahren¹⁾ eingeschlagen. Bei diesem wird ähnlich der früheren deutschen Entwicklung der Hauptwert auf die Erzielung einer möglichst hohen Ausbeute an flüssigen Produkten gelegt. Um die Ausbeute an diesen zu steigern, d. h. eine Zersetzung primär gebildeter flüssiger Entgasungsprodukte zu Schwelkoks und Gas zu verhindern, erfolgt nicht eine Schwelung der reinen Kohle, sondern eines Kohle-Schweröl-Gemisches, also ein Kohle-in-Ölverfahren. Zur Anwendung gelangt ein Gemisch, bestehend aus 20% bäckender und 80% nicht-bäckender Flammkohle. Dieses wird zunächst in Mühlen derart zerkleinert, daß 85% der Kohle eine Korngröße von $< 0,065$ mm aufweisen. Gleichzeitig wird die Kohle durch Einleiten heißer Abgase in die Mühlen getrocknet. Die mit diesen Abgasen mitgerissene Kohle wird in Zyklonen und schließlich der letzte Anteil mit Stofffiltern zurückgehalten und die Feinkohle in einem Bunker gesammelt. Daraufhin wird sie mit dem gleichen Gewicht hochsiedendem Schweltee in einer Mischanlage mittels Rührwerken bei etwa 50°angepastet. Die Paste wird nunmehr in von außen mit Schwelgas auf 500° erhitzten Drehtrommeln abgeschwemmt. Die Länge dieser Stahltrommeln beträgt 15 m, ihr Durchmesser 1,50 m, sie sind auf Rollen gelagert, die durch Elektromotoren angetrieben werden. Der Verkokungsrückstand, der aus den Trommeln herausfällt, wird durch Überbrausen mit Wasser abgelöscht. Nur etwa 8% desselben sind stückig, der Rest stellt einen weichen Grus dar. Dieser wird weiter vermahlen und nach Zumischung von Pech zu Eiforbriketts ($63,5 \times 47,6 \times 38,1$ mm) mit einer Festigkeit von rd. 40 kg/cm² gepreßt.

Dieses von der National Coke Oil Co. Ltd. in einer mit zwei Schwelöfen ausgerüsteten Versuchsanlage entwickelte Verfahren wird seit 1936 in einer technischen Anlage in Tipton bei Birmingham und in Erith bei

¹⁾ Coal Carbonisation 2, 96, 111 (1936).

London durchgeführt. Die Errichtung weiterer Schwelereien nach diesem Verfahren ist in Trafford Park bei Manchester, bei Glasgow und bei Edinburgh geplant. Die Anlage von Tipton besitzt eine tägliche Durchsatzmöglichkeit von 150 t Kohle. Sie ist ausgerüstet mit vier Kohlenmühlen von je 2 t Leistungsfähigkeit/h und vier Schwelöfen. Die tägliche Erzeugung beträgt etwa 100 t Schwelkoks, die unter der Bezeichnung Naco (National Coal) in den Handel gebracht werden.

Je Tonne durchgesetzte Kohle werden 762 kg Schwelkoks, 77,9 kg Dieselöl und 56,8 kg Benzin gewonnen. Das letztere hat die Handelsbezeichnung Napet (National Petroleum) erhalten.

Das gewonnene Benzin hat nach seiner Raffination folgende Eigenschaften:

Spez. Gewicht	0,854—0,864
Siedebeginn	47° C
Destillat bis 100° C.	23%
» von 100—205° C.	95%
Endsiedepunkt	210° C
Harzgehalt	7—12 mg
Schwefelgehalt	0,35%
Oktanzahl	84—86

Der Schwelteeer wird destilliert, die bis 300° siedenden Anteile werden weiter in Naphthalinwaschöl und Dieselöl getrennt, der höher siedende Anteil geht als Pastenöl in den Betrieb zurück, das Pech dient zur Etikettierung des Schwelkoks.

Von sonstigen englischen Schwelanlagen sei noch kurz auf das Verfahren von Lander¹⁾ hingewiesen, bei dem die Schwelung in direkt mit heißen Verbrennungsgasen auf 600° erhitzten, waagrecht angeordneten schmiedeeisernen Retorten durchgeführt wird. Bei einer sorgfältigen Überwachung der Retortentemperatur, die 600° nie überschritt, betrug deren Lebensdauer mehr als 7 Jahre und war somit vollkommen befriedigend.

Seit 1933 wird von der Gas Light & Coke Co. in Southall in England das Salerno-Schwelverfahren²⁾ in technischem Maße durchgeführt, bei dem der Schwelkoks in feinkörniger Form anfällt und damit nur eine beschränkte Verwendungsfähigkeit besitzt. Das Prinzip des Verfahrens beruht darauf, die Ausgangskohle durch einen aus nebeneinander angeordneten Mulden von etwa 400 mm Dmr. bestehenden flachen Schwelraum mittels Rührern durchzuschaukeln. Die Beheizung der Schwelöfen erfolgt ausschließlich von unten. Die fortwährende Bewegung des Schwelgutes bewirkt eine hohe Ausbeute an Schwelteeer. Der Nachteil des Verfahrens ist das Anfallen von pulverförmigem Schwelkoks, dem

¹⁾ Berichte der International Conference of Bituminous Coal 1926, S. 76.

²⁾ Coal Carbonisation 2, 53; 60 (1936).

eine weitere Anwendungsmöglichkeit entgegensteht. Der Schwelkoks kann als Magerungsmittel für stark backende Kokskohlen oder als Brennstoff für Kettenrostfeuerungen dienen. Das Salermo-Schwelverfahren hat neuerdings auch Eingang bei der Verschmelzung von Ölschiefer gefunden.

Bei dem C.R.S.-Schwilverfahren des Coal Research Syndicate Ltd.¹⁾ wird nicht oder nur schlecht backende, stückige Steinkohle in runden, aus Stahlplatten bestehenden und im Innern mit feuerfestem Steinmaterial ausgekleideten Schachtöfen nach dem Spülgasverfahren abgeschwelt. Es hat sein Vorbild somit bei der deutschen Spülgaschwelung von Braunkohle. Durch Vermeiden eines Stürzens des Schwelgutes behält dieses seine ursprüngliche Form weitgehend bei und der Anfall von Grus soll sich in ziemlich engen Grenzen bewegen. Die Beheizung erfolgt im Innern des Schwelofens, indem in einer daneben angeordneten Verbrennungskammer ein Teil des Schwelgases ohne Luftüberschuß verbrannt wird und die Abgase durch den Schwelraum geleitet werden. Damit spülen sie die bei der Zersetzung der Kohle abgespaltenen Schwelteerdämpfe nach einem Kühler, in dem sie kondensiert werden. Nach Auswaschung des Schwelbenzins wird das Schwelgas-Abgas-Gemisch zum Teil nach der Verbrennungskammer zurückgeleitet, der restliche Teil dient zur Krafterzeugung in Gasmaschinen.

Insgesamt wurden in den Schwelanlagen in Großbritannien in den Jahren 1932—1935 folgende Mengen an Schwelkoks, Schwelteer, Schwelgas und Schwelgasbenzin erzeugt:

Zahlentafel 6. Entwicklung der Steinkohlenschwelung in Großbritannien 1932—1935.

	1932	1933	1934	1935
Durchgesetzte Kohle . . . t	226 200	322 800	288 800	332 000
Schwelkoks . . . t	165 400	225 800	224 300	264 500
Schwelkoksausbeute . . . %	73,1	70,0	77,7	79,6
Schwelgas . . . m ³	36 400 000	59 700 000	41 900 000	46 900 000
Schwelteer . . . Liter	14 000 000	22 200 000	21 300 000	24 100 000
Schwelgasbenzin . . . Liter	1 845 000	3 360 000	3 480 000	3 990 000

Es waren 1935 13 Anlagen in Betrieb gegenüber 9 im vorhergehenden Jahr. Dadurch ist der im Jahre 1934 eingetretene Rückgang mehr als ausgeglichen worden. Ferner sieht man die stetig vermehrte Verwendung von Kohlen mit einem geringeren Gehalt an flüchtigen Bestandteilen. Das Schwelgasbenzin dient zur Treibstoffversorgung von 22 Geschwadern der englischen Luftflotte, ferner werden 100 Tankstellen bereits damit beliefert, weitere 200 sind 1936 in Auftrag gegeben worden.

In Deutschland steht die Einführung der Steinkohlenschwelung erst am Beginn, ihre Entwicklung ist aber in den letzten Jahren sehr

¹⁾ Coal Carbonisation 2, 73, 80 (1936).

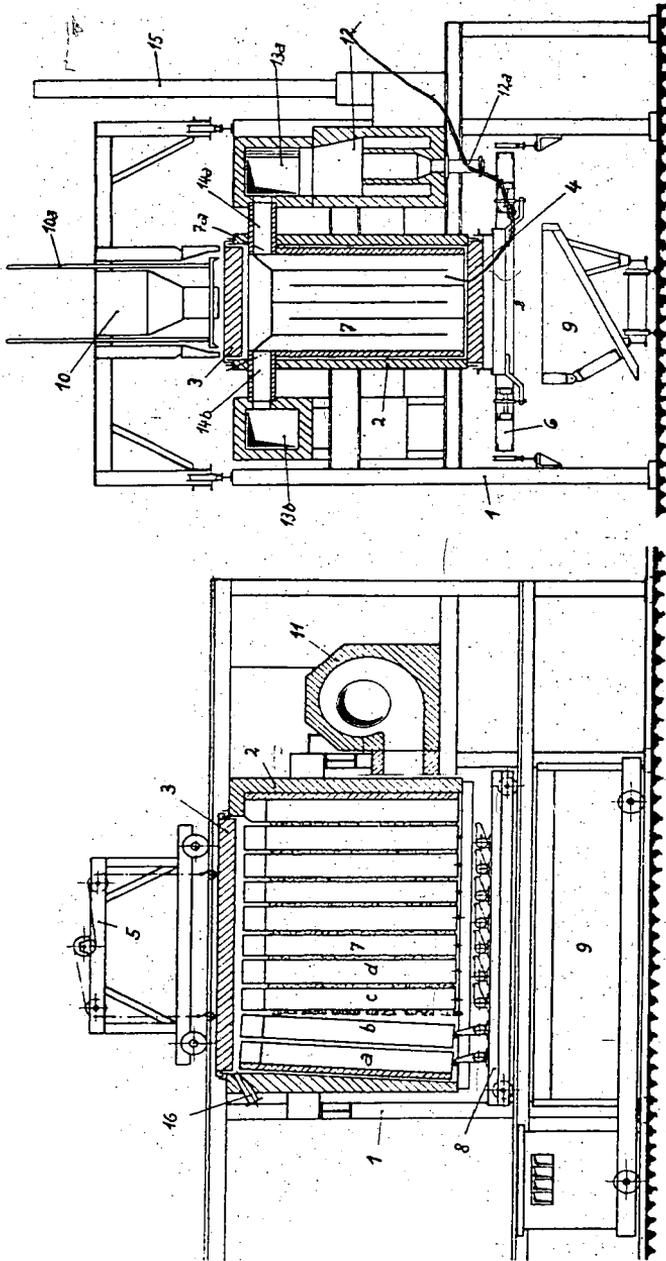


Abb. 8a. Längsschnitt durch den BT-Schmelzofen.

- 1 Äußeres Eisengerüst
- 2 Außenwand des Ofens
- 3 Oberer Verschlussbrettel
- 4 Bodentür
- 5 Kran für Verschlussdeckel
- 6 Kran für Bodentür
- 7 Heizwände (a, b, c, d usw.)
- 8 Spritzwagen mit Hebelgestänge
- 9 Koksflügelwagen
- 10 Kohlenfüllwagen
- 10a Stampflehrichtung
- 11 Heizgasumlaufblase
- 12 Heizkammer

Abb. 8b. Querschnitt durch den BT-Schmelzofen.

- 12a Brenner
- 13a Abgaszuführungskanal
- 14a) Stützen an den Kammerwänden
- 14b) wänden
- 15 Abgaskammern mit Luftvorwärmung
- 16 Abzug für Schmelzgas

stark gefördert worden. Dabei haben die früher gesammelten Erkenntnisse weitgehende Berücksichtigung gefunden.

Als erstes der deutschen Schwelverfahren sei das der Brennstofftechnik G. m. b. H., Essen, besprochen, das von den neuen Verfahren das älteste ist und als technisch vollkommen bezeichnet werden kann. Es fand seine Entwicklung durch F. Puening von der Koppers Company, Pittsburgh, auf dem Gaswerk Chicago¹⁾. Es bedient sich schmaler Kammern aus Walzprofilen oder Stahlguß, deren Wände schwenkbar angeordnet sind (Abb. 8a und 8b). Nach Abschwelen der Kohle werden die Wände maschinell gespreizt, so daß der Koks selbsttätig herausfällt. Das wesentlichste Merkmal ist bei der Beheizung die Anwendung des Umwälzverfahrens²⁾, für das die amerikanische Erdölaspaltindustrie und die metallverarbeitende Industrie Anregungen gegeben hatten. In kurzen Zeitabständen wird die Richtung der Heizgase gewechselt und dadurch erreicht, daß die Eisenflächen der Schwelkammern stets eine gleichmäßige mittlere Temperatur von 600° besitzen.

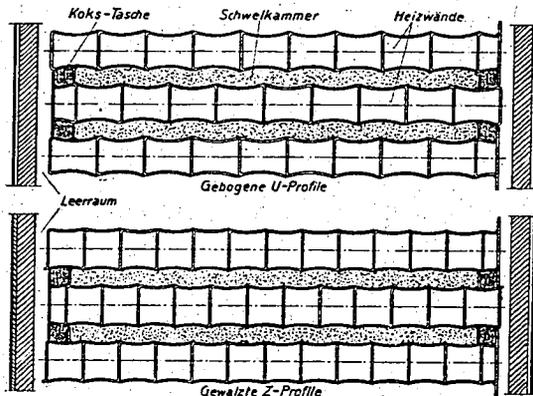


Abb. 9. Gewellte Heizwände bei dem BT-Schwelverfahren.

Ein Doppelofen bei diesem B-T-Verfahren besteht aus zwei Einheiten von je neun hängenden Wänden von 3×4 m Größe, zwischen denen sich acht Schwelräume von 60—120 mm Breite befinden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Garungszeit etwa mit der 1,7. Potenz der Kammerbreite ansteigt. In diese Kammern wird die Feinkohle gleichzeitig von oben eingestampft. Nach Beendigung der Verschwelung, die etwa 4—8 Stunden je nach der Breite der Kammern beträgt, wird die Bodentür entfernt, die hängenden Heizwände werden nacheinander etwas zur Seite

¹⁾ Proceed. Inst. Conf. bitum. Coal 1, 299 (1931); Öl und Kohle 2, 251 (1934).

²⁾ Umlaufheizung mit Abgasen ist erstmalig in dem zwischenzeitlich abgelaufenen DRP. 358524 niedergelegt worden.

ausgeschwenkt, der herausfallende Koks in einem darunter befindlichen Wagen gesammelt und zum Ablöschen weggefahren. Die Verbindung der Heizwände mit den Heizkanälen geschieht derart, daß eine geringe ausschwingende Bewegung derselben für die Entleerung möglich ist; die Abdichtung erfolgt dabei entweder durch von außen zugängliche Wasserverschlüsse, es können aber auch Bleiverschlüsse oder trockene metallische Abdichtungen verwendet werden. In der einfachsten Art ihrer Ausführung sind die Heizwände glatt. Dies genügt im allgemeinen. Sie können jedoch durch Aufbau aus gebogenen U-Profilen oder gewalzten Z-Profilen (vgl. Abb. 9) gewellt hergestellt werden. Dadurch wird der Wärmeübergang erhöht und es besteht bei der Schwelung treibender Kohlen eine vermehrte Sicherheit gegenüber einer Verformung der Wandungen. Die Festigkeit derartiger Eisenflächen beträgt etwa das Zehnfache der von Steinwänden. Ihr Zusammenbau erfolgt ausschließlich durch Schweißung.

Zur Beheizung des Ofens dient Schwelgas. Dieses wird (Abb. 10) in einer Vorkammer verbrannt und die Abgase werden anschließend mittels eines Ventilators durch die Heizwände umgewälzt. Durch entsprechende Schieberstellung wird der Gasweg nach wenigen Minuten umgewechselt und dadurch eine stets gleichbleibende Temperatur eingehalten. Ein Teil der Abgase wird fortlaufend abgeblasen und über Regelvorrichtungen durch frische Verbrennungsgase ersetzt.

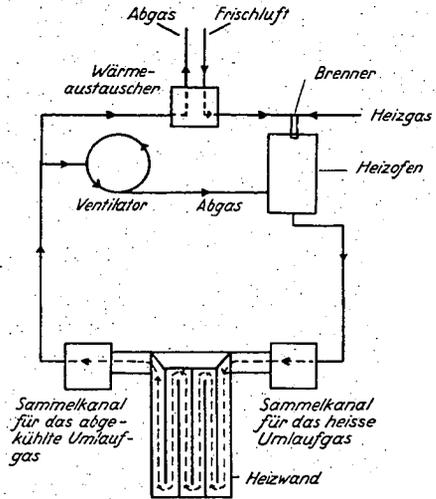


Abb. 10. Beheizung der Schwelöfen nach dem B-T-Verfahren.

Als wesentlich bei dem B-T-Verfahren verdient nochmals hervorgehoben zu werden, daß in den Kammern mit den spreizbaren Wänden sämtliche Koks-, Gas- und zahlreiche Gasflammkohlen verschwelt werden können. Bei den ersteren, die bei 600° Schwelendtemperatur noch kein Schwinden aufweisen, wirkt dies nicht störend, da der Schwelkoks nach dem Spreizen der Wände stets mühelos herabfällt. Bei jüngeren Kohlen wird durch Stampfen die eingesetzte Kohle verdichtet, um einen genügend festen Schwelkoks zu erhalten.

Im Verfolg der Bestrebungen, den Schwelkoks geformt herzustellen, ist das B-T-Verfahren entsprechend ausgestaltet worden. Durch Einführung besonderer Formkästen können Würfel in jeder gewünschten Art erzeugt werden. Andererseits läßt sich das Verfahren durch Weg-

lassung der Formkästen ohne Betriebsunterbrechung wieder auf die Herstellung von plattenförmigem Stückschwelkoks umstellen.

Die B-T-Schmelöfen, von denen eine Versuchsanlage in Essen betrieben wird, sind vorläufig drei Größen für einen täglichen Kohlendurchsatz von 10, 20 und 30 t/Ofeneinheit entwickelt. Eine Anlage für 10 t kommt Anfang des Jahres 1937 auf einer Zeche der Preußag in Hindenburg O.-S. zur Aufstellung. Erstrebenswert sind jedoch größere Einheiten, da bei diesen die Kosten des Verfahrens sich erheblich erniedrigen. Die Anlagekosten für eine B-T-Schmelanlage einschließlich Nebenanlagen mit einem täglichen Kohlendurchsatz von 100 t und 500 t werden von der Herstellerfirma zu etwa RM. 1200000,— bzw. RM. 4000000,— angegeben, die Herstellungskosten des Schwelkokes bei einem Kohleneinstandspreis von RM. 18,—/t zu RM. 24,— bzw. zu RM. 21,—/t beziffert.

Auf einer ähnlichen Grundlage beruht das bei der Firma Friedrich Krupp A.-G. entwickelte Steinkohlenschmelverfahren, das von einer Arbeitsgemeinschaft zwischen dieser Firma mit der Lurgi, Ges. f. Wärmetechnik m. b. H., Frankfurt a. M., ausgebaut wird¹⁾. Von diesem ist außer einer Anlage auf der Kruppschen Zeche Amalie eine zweite bei der Saargrubenverwaltung auf der Zeche Heinitz von je 50 t Tagesdurchsatz seit Sommer 1936 in Betrieb, während eine dritte bei den VEW zur Aufstellung gelangt. Im letzteren Fall soll vor allem die Frage geklärt werden, ob bei der Energiegewinnung in Wärmekraftanlagen eine Schwelung der

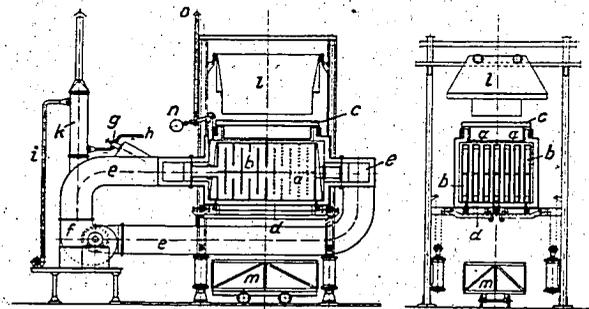


Abb. 11. Schmelöfen nach Krupp-Lurgi.

Kohle vorgeschaltet werden kann. Der Krupp-Lurgi-Schmelofen (Abb. 11) besteht aus einem Kammerblock mit sieben rechteckigen, fest eingebauten Heizzellen, die einen Zwischenraum von 50—100 mm aufweisen, der wiederum direkt als Schwelzelle dient. Die Heizzellen besitzen eine Länge von 2—3 m und eine Höhe von 1,5—2,5 m und sind im Innern durch ein Leitwerk versteift. Nach unten sind die Zellen ganz schwach verengt,

¹⁾ F. Meyer, Vortrag auf der Hauptversammlung der Vereinsbezirke Hessen, Saar-Pfalz und Südwestdeutschland des DVGW in Bingen am 26. 9. 36.

damit sich die dazwischen befindlichen Schwelzellen entsprechend erweitern. Das Leitwerk in den Heizzellen dient gleichzeitig zur Führung der Heizgase, damit die gesamte Fläche gleichmäßig beheizt wird. Die Beheizung der im unteren Teil erweiterten Schwelzellen ist dabei entsprechend verstärkt. Die Wärmezuführung zu den Heizzellen erfolgt mit durch ein Umlaufgebläse umgewälzten Verbrennungsabgasen von Schwelgas. Die Geschwindigkeit der Abgasumwälzung ist dabei so eingestellt, daß die Gase einen Temperaturabfall von nur etwa 50—60° erfahren. Ein Teil der Abgase wird abgeführt, gibt dabei seinen Wärmeinhalt an frische Verbrennungsluft ab und wird durch frisches Abgas ersetzt. Die Temperatureinstellung erfolgt automatisch durch entsprechende Regler. Die Füllung der Schwelzellen erfolgt von oben nach Abheben des oberen Verschußdeckels, die Entleerung durch Öffnen des unteren Verschlusses, worauf der Schwelkoks in einen darunter gefahrenen Kokslöschwagen fällt (Abb. 12). Oben und unten ist der Schwelkammerblock durch Wassertassen vollkommen dicht abgeschlossen.

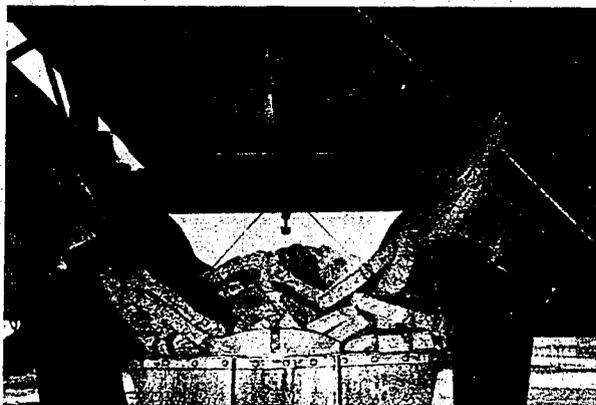


Abb. 12. Austragen des Schwelkokes und Blick in die Schwelzellen eines Schwelkammerblocks Bauart Krupp-Lurgi.

Bei einer Vereinigung mehrerer Schwelöfen zu einer Einheit kann deren Beheizung gemeinsam vorgenommen werden, wobei in diesem Fall jedoch Umlenkvorrichtungen eine Umkehr der Strömungsrichtung der Heizgase bewirken und dadurch Gewähr für eine weiterhin gleichmäßige Beheizung geben.

Als Baumaterial für die Heizzellen wird normaler Flußstahl (Kesselblech) mit einer Dauerstandsfestigkeit von 1—2 kg/cm² verwendet, der bei einer sorgfältigen Temperatureinstellung, die 650° nie überschreiten soll, sich sehr gut bewährt hat. Der Zusammenbau der Einzelteile erfolgt durch Schweißung.

Die beiden auf den Zechen Amalie und Heinitz in Betrieb befindlichen Schwelanlagen sind in ihren äußeren Abmessungen nahezu gleich. Jeder Ofenblock enthält jeweils sieben Heizzellen von 2 m Länge und 1,8 m Höhe und sechs Schwelzellen, die auf Zeche Amalie im Mittel 85 mm, auf Zeche Heinitz 70 mm breit sind. Ein Block auf Zeche Amalie besitzt eine Länge von 3 m und eine Höhe von 2 m. Dabei hat sich gezeigt, daß der letzteren Baugröße der Vorzug zu geben ist.

Bei der Schwelanlage Heinitz gelangt Gaskohle mit einem Gehalt von etwa 34% flüchtigen Bestandteilen und 7—8% Feuchtigkeitsgehalt zur Schwelung, von der täglich 35 t durchgesetzt werden. Die Füllung eines Ofenblocks beträgt 1,15 t, das Ausbringen 0,93 t (80%). Das Austragen des Koks bereitet keine Schwierigkeiten. Zumeist fällt der Schwelkoks von selbst. Beim Hängenbleiben wird er durch Aufsetzen eines Blockes, der mit dem Kohlenkübel belastet wird, angestoßen. Die Festigkeit des Schwelkokes erreicht nicht die von Hochtemperaturkoks. Beim Brechen auf bestimmte Körnungen fallen etwa 8—12% Grus an.

Je Tonne durchgesetzter Kohle werden ferner 110 m³ Schwelgas ($H_0 = 7500 \text{ kcal/m}^3$) mit einem Gehalt von 60—90 g Benzin/m³ und 8% Schwelteer erhalten. Der Schwelteer fällt in drei Fraktionen an. In der Rohrleitung zwischen dem Schwelofen und dem Kühler scheiden sich bereits 0,7% Schwerteer, in dem Kühler 6% Mittelteer und in einer dritten Stufe 1,3% Leichtteer aus; deren Gesamtwassergehalt beträgt 1,3—1,5%, bei dem Mittelteer nur 0,7—1,0%, bei dem Leichtteer nur 0,2—0,5%. Der Schwelteer kann ohne weitere Behandlung nach Entwässerung durch Absitzenlassen als Heizöl verwendet werden, das Mittelöl als Treibstoff für langsam- und mittelschnellaufende Dieselmotoren.

Bei den bisher beschriebenen Verfahren wird ein ungeformter Schwelkoksrückstand erhalten, der infolge der Notwendigkeit des Koksbrechens stets zu einem nicht unbeträchtlichen Anfall von Koksgrus (10—20%) führt. In Anlehnung an die Bevorzugung geformter Brennstoffe in der Braunkohlenindustrie ist es leicht verständlich, daß bei der Steinkohlenschwelung ebenfalls der Anreiz gegeben war, diesen geformt herzustellen. Gerade bei einem Edelbrennstoff, den der Schwelkoks darstellt, wird von der Verbraucherschaft oft der äußeren Form Bedeutung zugemessen. Dieser Weg wurde durch die Schwelverfahren der Firma Ofenbau-Gesellschaft Berg & Co. m. b. H., Köln-Kalk, und der Hinselmann Koksofenbau G. m. b. H., Essen, eingeschlagen.

Bei dem Berg-Verfahren werden Kästen von etwa 700 mm Länge und 200 mm Breite bei 100 mm Höhe mit entsprechend aufbereiteter Kohle gefüllt. Die Kästen haben eine Unterteilung aus Stahlblech, welche zu etwa würfelförmigen Formlingen führt. Je nach der Art der Kohle oder der gewünschten Brikettformen kann diese Unterteilung beliebig gewählt werden. Sie bedeutet ein Durchziehen der Kohlen-

masse mit vielen Heizflächen. Das Füllen der Kasten erfolgt außerhalb des Ofens halb- oder vollautomatisch je nach Größe der Ofeneinheit. Die gleichmäßige Verdichtung der Kohle ist durch geeignete Vorrichtungen im Füllvorgang in den verschiedensten Verdichtungsgraden möglich. Die gefüllten handlichen Kasten werden aufeinandergestellt und auf einem Hängerahmen, der insgesamt 450 kg Kohle in über 40 Kasten enthält, in den Schmelofen eingesetzt; die Wärmeübertragung von den gußeisernen Heizwänden erfolgt durch Strahlung. Der Zwischenraum zwischen Heizraum und Schmelbehälter beträgt 20 mm auf jeder Seite. Ähnlich wie bei den oben beschriebenen Anlagen mehrere Schmelkammern nebeneinanderliegen, so auch hier. Der Versuchsofen in Köln enthält drei Schmelkammern nebeneinander. Nach neuen Dauerversuchen hat sich die vertikale Beschickung der Retorten von oben her auch mit Rücksicht auf die Abdichtung der Retorten als zweckmäßig erwiesen. Die Anlage wird mit 550—600° in den Heizkammern betrieben, so daß die Schwelung noch unter 520° erfolgt. Eine bemerkenswerte Eigenheit des Berg-Verfahrens ist folgende: Von dem überschüssigen Abgas, das mittels eines Saugzugventilators aus dem Heizgaskreislauf abgesaugt wird, zweigt man einen Teilgasstrom ab und verwendet diesen zur Entwässerung des rohen Schwelteeres, der in einer Destillierblase dabei von seinem Wasser- und Leichtölgehalt befreit wird.

Von der Baufirma selbst wird der Unterfeuerungsverbrauch im Dauerbetrieb bei der Schwelung von Gaskohle mit 35% Gehalt an flüchtigen Bestandteilen zu 450 kcal/kg Rohkohle angegeben. An Schwelprodukten wurden erhalten 72% Schwelkoks, 13,1% Wasser, 3,2 % wasserfreier Teer und 80—120 m³ Schwelgas.

Bei diesem Verfahren ist noch zu erwähnen, daß die Herstellung von Formkoks eine weitere Annehmlichkeit mit sich bringt. Der Koks kann in gebündelter Form auf den Markt gebracht werden, wodurch sich Absatz und Gebrauch erleichtern. Die Firma Berg hat hier in Verbindung mit der Firma Meto G. m. b. H., Köln-Rodenkirchen, auf diesem Gebiete eine sehr glückliche und einfache Lösung gefunden. Mehrere Formkoksstücke werden in eine Bank gestellt, ein Draht wird herumgezogen und ein Druck auf eine Schließklemme genügt, den Draht anzuspinnen, zu verschnüren und abzuschneiden, so daß die Herstellung eines solchen Formkoksbandels weniger als eine Minute beansprucht. Diese Bunde lassen sich auch mit zwei und mehr Reihen ohne Schwierigkeit herstellen, so daß ein einzelner Bund 5, 10, 20 usw. bis zu 40 Formlinge enthält, wodurch der Transport und die Haltbarkeit des Schwelkokes sehr begünstigt wird.

Gegen Ende des Jahres 1936 waren nach dem Berg-Verfahren vier Kleinanlagen in Betrieb bzw. im Bau. Eine bemerkenswerte Ausnützung der Abwärme der Hochtemperaturentgasungsöfen durch Kupplung von normalem Verkökbetrieb mit der Steinkohlschwelung ist

nach einem Vorschlag von Saugeon dabei auf dem Gaswerk Erlangen durchgeführt worden. Durch eine teilweise Abschaltung der Rekuperation wird den Abgasen ein höherer fühlbarer Wärmeinhalt belassen. Ein Teil derselben wird in der üblichen Weise dem Abhitzekessel direkt zugeführt, ein weiterer Teil den Schwelöfen durch eine Umwälzpumpe zugeleitet, dieser gibt dabei einen Teil seines Wärmeinhaltes ab und wird erst daraufhin im Abhitzekessel weiter ausgenützt. Durch entsprechende Schieberstellungen vor dem Umwälzgebläse und hinter dem nachfolgenden Schwelofen gelingt es somit, die Schweltemperatur sehr genau einzustellen.

Bei dem Hinselmann-Verfahren kommt man in ähnlicher Weise wie bei dem Berg-Verfahren zu Schwelkoksformlingen. Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, daß hier an die Stelle des Einschleusens der Rahmen mit den Schwelkästen in den Ofen eine kontinuierliche Hindurchführung durch den Schwelofen tritt.

Der Aufbau einer Hinselmann-Ofenanlage mit übereinander angeordneten, gleich ausgebildeten Schwelkammern, in denen mit Kohle gefüllte Schwelrahmen *I* in zwei parallelen Ofenabteilungen *A* und *B* aneinanderliegen, ist in Abb. 13 wiedergegeben.

Alle Schwelrahmen *I* sämtlicher Schwelkammern werden im Verlauf der Garungsperiode durch beide Kammern *A* und *B* einmal hindurchbewegt, derart, daß durch gleichzeitiges Vorwärtsbewegen je eines Schwelrahmens *I* in den Parallelräumen *A* und *B* nebeneinander entgegelaufend und bei allen übereinanderliegenden Ofenkammern gleichzeitig die vorliegenden Rahmen der Gruppe mitbewegt werden. Anschließend erfolgt an beiden Enden gleichzeitig die seitliche Verschiebung der Schwelrahmen aller Etagen in die nebenliegenden Parallelräume von *A* nach *B* bzw. umgekehrt.

Alle Schwelrahmen *I* sind in Zellen eingeteilt, die unten und oben offen sind; die eingelagerte Kohle liegt in einer geringen Schichthöhe entsprechend der Rahmendicke in diesen Zellen und auf der oberen Decke der Heizzüge *2* frei auf. Diese Abdeckung bildet die Heizsohle für jede Schwelkammer. Die Heizzüge *2*, aus einzelnen gleichen Hohlkörpern zusammengesetzt, bilden für beide Parallelräume *A* und *B* mit ihrer Oberfläche die durchgehende Ofensohle bzw. mit ihrer Grundfläche die obere Abdeckung der Schwelkammern. An den Füllorten *3* für Kohle und den Entleerungsstellen *4* für Koks sind bei allen Schwelkammern diese Sohlen bzw. Decken durchbrochen, um für alle Stockwerke die Füllung von einer und die Entleerung nach einer Zentralstelle durchgehend von oben nach unten durchführen zu können. Die gemahlene und vorgetrocknete Kohle kommt aus einem Beschickbunkerauslauf *5*; letzterer ist unten angeschlossen an die durch alle Ofenetagen führenden Kohlefüllschächte *3* zu den Schwelkammerräumen. Es ist ein Kohlefüllschacht für jedes Stockwerk durch starre Einfassungen *6* geschaffen.

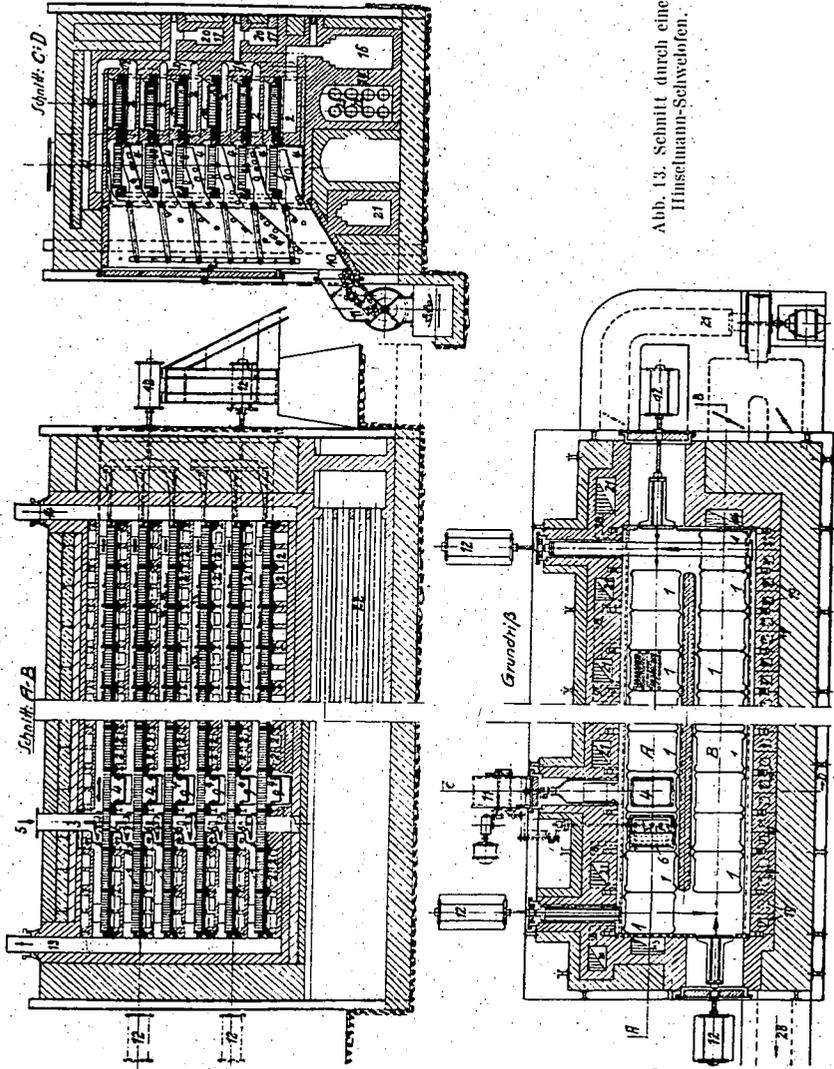


Abb. 13. Schnitt durch einen Husmann-Schweißen.

Diese Schächte sind zum Durchtritt der Kohle unten und oben offen, sie enden mit ihrem unteren Rand mit geringem Abstand über den Oberkanten der Schwelrahmen 1; nach oben hin reichen diese Einfassungen bis zur Ofensohle. In diese Füllorte 3 sind Einrichtungen 7 eingebaut, die sich innerhalb der Kohlefüllungen während jeder Längsverschiebung der Rahmen 1 dauernd bewegen und so das Rutschen und vollkommene Einfüllen aller Stockwerkrahmen untersützen, gleichzeitig aber auch durch Aufschlagen auf die Umrandung und die Kohle die Füllungen verdichten. Jede Einfassung ist unten mit entsprechendem Spielraum von einem Winkelrahmen 8 umfaßt, der mit seiner unteren Fläche rundum auf der Schwelrahmenoberkante aufliegt. Diese Einfassungen 8 verhindern ein Übertreten der Kohle außerhalb der Schwelrahmen 1 und ebnen in diesen mit der Schwelrahmenoberfläche abschließend die Einfüllung der Zellen. Es ist ferner die Möglichkeit vorgesehen, bei Stillstand des Zellenrades an der oberen Füllstelle und Öffnen eines unteren Kohleschachtabschlusses die Schächte 3 entleeren zu können. Dieses kann bei Herausnahme entleerter Führungsrahmen aus den Ofenkammern oder zu anderen Zwecken notwendig werden.

Die Füllungen der Rahmen 1 erfolgen während deren Längsverschiebung, nachdem vorher die Entleerung nebenan in einem gleichen Zeitraum fortlaufend stattgefunden hat. Die Entleerungen werden unterstützt durch auf- und abwärtsbewegliche Platten 9, die mittels ihrer entsprechend ausgebildeten Unterfläche auf das fertige Gut in kurzen Abständen wiederholt aufschlagen, wodurch mit Sicherheit die Zellen der Rahmen 1 entleert werden. Versuche haben gezeigt, daß die fertigen Koksstücke aus Zellen ohne Konizität infolge ihres Schwindens auch ohne mechanische Einwirkung mit Sicherheit frei ausfallen. Die Oberflächen dieser Platten 9 sind glatt; sie dienen als Rutschflächen für die ausgefallenen Koksstücke. Die Ausbringung bzw. das Abrutschen wird unterstützt und sicher bewerkstelligt durch ruckartiges Heben und Senken dieser Platten 9. Aus allen Schwelkammern werden so die Koksstücke in einen gemeinsamen Sammelschacht 10 gefördert, der unten in eine Zellenausstragung 11 mündet, die das Ausbringen nach außenhin, unter dichtem Luftabschluß, durchführt. Die Koksstücke werden von hier aus mit der nassen Feinkohle vermischt und so abgekühlt. Die Schwelkohle wird hierbei gleichzeitig getrocknet und vorgewärmt.

Die Längs- und Querverschiebungen der Schwelrahmen 1 werden mit Unterbrechungen, aber aufeinanderfolgend für alle Schwelkammern immer gemeinsam vorgenommen, und zwar durch Druckstempel, welche durch die Außenwandungen der Kammern dicht geschlossen geführt sind. Druckmaschinen 12 mit Zylinderkolben außerhalb des Ofenblocks betätigen diesen Stempel. Als Kraft hierfür können Dampf, Wasser, Druckluft oder Öl verwendet werden. Die Druckmaschinen 12 sind für jede Bewegungseinrichtung und für je 3 Stockwerke gemeinsam fest

angeordnet vorgesehen. Bei 6 oder 9 Stockwerken erhalten demnach je 2 bzw. 3 gesonderte Maschinen. Es können daher verschieden große Formlinge für je 3 Stockwerke hergestellt werden. Die Entleerung wird in diesem Falle für die verschieden großen Formlinge gemeinsam erfolgen; die Trennung geschieht durch anschließende Absiebung.

Die Destillationsgase werden aus den Schachtsammelräumen 13 und 14 zu beiden Kopfseiten des Ofenblocks abgenommen und von hier aus zur Weiterverarbeitung abgeführt. In diese Schachträume 13 und 14 innerhalb des Ofenblocks können auch mitgeführte Kohle- bzw. Koks- teilchen einfallen und hier nach Öffnung eines unteren Verschlusses in gewissen Zeitabständen abgenommen werden.

Die mit Kohle gefüllten Schwelrahmen 1 sind in dem Kammerteil *B* mit Ausnahme beider Endrahmen oben mit Abdeckplatten 15 abgedeckt. Diese sind nur vertikal beweglich; sie liegen lose auf den Rahmenoberkanten, in horizontaler Richtung gesperrt, auf. Die in dieser Kammer *B* beginnende Blähung der Kohle ist auch am Schlusse derselben ganz oder hauptsächlich beendet. Die Kohle kann in dieser ersten Zone nur bis unter die Abdeckungen 15 wachsen und diese bei zu starker Blähung etwas anheben, ohne jedoch hier festzubacken. Das Verschieben der Schwelrahmen 1 mit der Kohle wird hierdurch nicht erschwert; bei der gesperrten unterteilten Auflagerung der Abdeckungen 15 ist für nur geringe Längsverschiebung Raum gelassen; ein gleichzeitiges Mitführen mit den Schwelrahmen 1 ist unterbunden.

In dem zweiten Parallelrahmen *A* bleiben die Schwelrahmen 1 ohne besondere Abdeckung, da hier bis zur Austragung des fertigen Kokes die Kohle erstarrt ist und kein oder nur noch ein geringes Blähen erfolgen kann.

Die Erzeugung der für die Unterfeuerung erforderlichen Wärmemengen erfolgt an einer Längsseite des Ofenblocks in einer Feuerung 16. Hier werden Gas und vorerhitzte Luft verbrannt, diese heißen Abgase mit den Abgasen aus dem Umlaufkanal 21a vermischt und die Beheizungstemperatur hierdurch eingestellt. Durch die Abhitzewälzgase kann die Unterfeuerungswärme auf jeder gewünschten Temperatur gehalten werden, jedoch kann wahlweise auch mit höheren Temperaturen gearbeitet werden. Diese Unterfeuerungswärme wird, genau einstellbar, zuerst durch Kanäle 2a auf alle Heizelemente 2 der untersten Ofenkammer verteilt, zugeführt, durchstreicht diese hin und zurück, nachdem auf halbem Wege, der Eintrittsseite gegenüber, ein kleiner Teil abgenommen und in einen Längskanal 18 geleitet wird. Die in den geteilten Heizelementen 2 im Zwillingszug zurückgeführten Hauptwärmemengen werden nun durch Verbindungskanäle 19 in die überliegenden Heizelemente 2 der nächsten Schwelkammer abgeführt, nachdem vorher durch Zuführung frischer Hitze von höherer Temperatur der Temperaturabfall wieder ausgeglichen ist. Diese Hitze wird in der feuer-

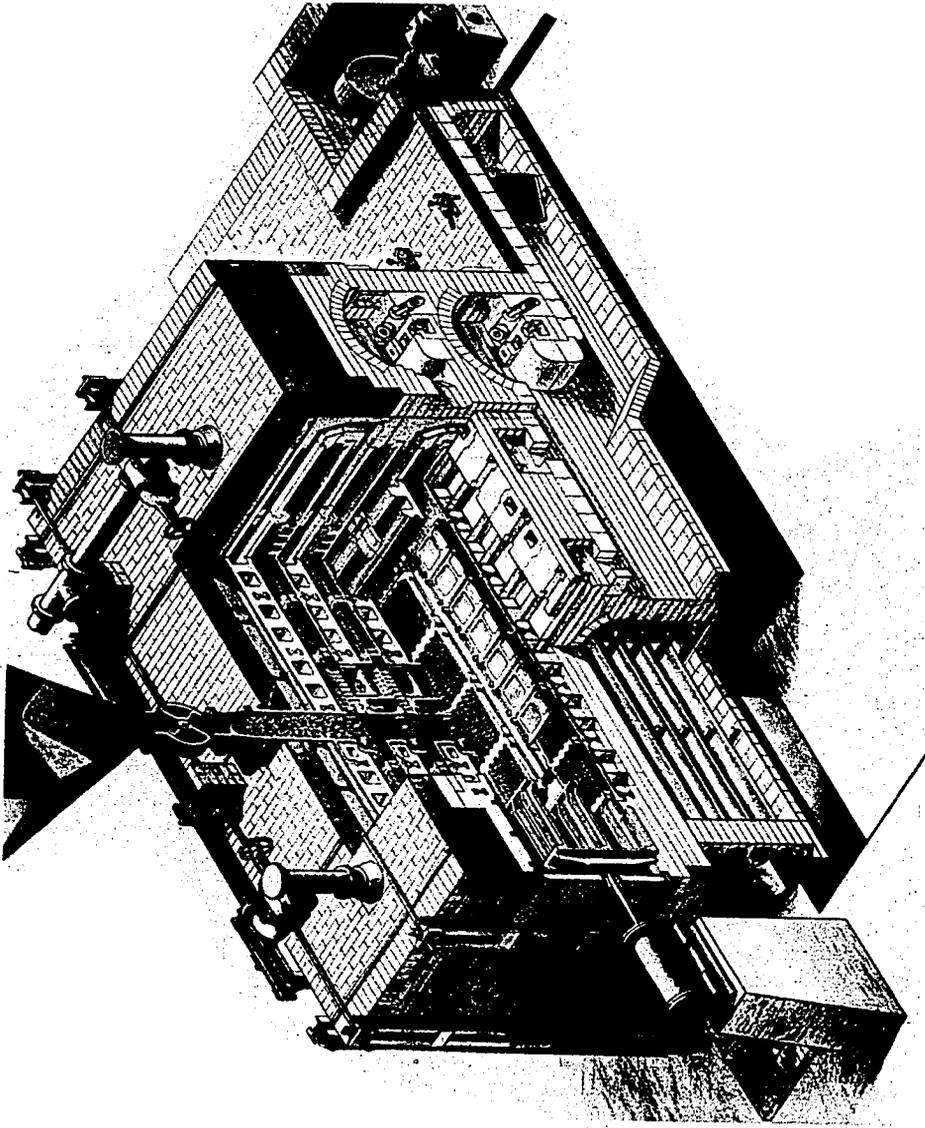


Abb. 14. Schematische Darstellung eines Schmelzofens nach Hinselmann.

festen, gemauerten Zusatzbrennkammer 17 erzeugt und auf die Heizelemente der zu beheizenden Schwelkammern mit der Abhitze zusammen verteilt. Die Zuführung dieser Zusatzbeheizung erfolgt durch Längskanäle 20, die an die Brennkammer 17 angeschlossen sind. Alle Kanäle und die Heizzüge sind durch Schieber einstellbar. Die Beheizung aller übereinanderliegenden Schwelkammern wird so in gleicher Weise nacheinander vorgenommen, wobei eine möglichst große Ausnutzung der Hauptheizmengen aus der unteren für die darüberliegenden Stockwerke in entsprechender Reihenfolge durchgeführt wird. Die Abhitze aus der obersten Beheizungszone und den Abhitzekanälen wird durch Sammelkanäle 21 mittels Gebläse 25 zum Teil der Beheizung oder dem Rekuperator für Luftvorwärmung oder der Trockentrommel zugeführt. Die Luft tritt, einstellbar an der Endseite, bei 23 in den Rekuperator 22 ein, und verläßt im Gegenstrom zur Abhitze diesen durch Kanäle 24, die an die Brennkammern 16 und 17 anschließen. Der überschüssige Teil der Rauchgase wird durch einen Kamin abgeführt, wenn nicht eine anderweitige Ausnutzung möglich ist. Eine fortlaufende Bedienung der eingestellten Ofenanlage ist nicht erforderlich; es bedarf nur einer Beaufsichtigung derselben.

Weitere Einzelheiten über den Bau eines Hinselmann-Schwelofens zur Herstellung von geförmtem Schwelkoks zeigt die Abb. 14, in der ein dreistöckiger Ofen dargestellt ist. Im linken Unterteil ist der aus Stahlrohren gefertigte Rekuperator für die Vorwärmung der Verbrennungsluft ersichtlich, am rechten Ende befinden sich das Umlaufgebläse für die Abgase und übereinander angeordnet die beiden Brennkammern. Die Beheizung der einzelnen Schwelstockwerke erfolgt in Heizungs-Zwillingszügen, wobei die Gase von unten jeweils nach dem höheren Stockwerk geleitet und in diesem mit frischen heißen Abgasen auf die gleiche Temperatur gebracht werden. Auf der vordersten Plattenreihe ist ferner noch zum Teil die festangeordnete Abdeckung der Schwelplatten ersichtlich.

Durch Auswechseln der gußeisernen Schwelrahmen können Formlinge jeder Größe und Art hergestellt werden, wie sie die nachstehende Abb. 15 zeigen.

Ein Ofen nach diesem Verfahren wurde im Jahre 1937 auf der Zeche Kaiserstuhl II in Betrieb genommen, ein zweiter auf dem Gaswerk Breslau.

Andere Wege hat die Firma Dr. C. Otto & Co., Bochum eingeschlagen. Um das bewährte Steinmaterial trotz seines geringeren Wärmeübertragungsvermögens weiterhin beibehalten zu können und einen Koks von größerer Festigkeit, als dem üblichen Schwelkoks entspricht, herzustellen, wird die Mitteltemperaturverkokung bei 650—750° empfohlen. Dieser Temperaturbereich ermöglicht die Verwendung von Steinkammern, die naturgemäß eine längere Lebensdauer als Metallkammern aufweisen. Ferner nimmt der erhaltene Mitteltemperaturkoks eine Mittel-

stellung zwischen Schwelkoks und Hochtemperaturkoks ein. Das Verfahren kommt somit der Mitteltemperaturverkokung nach Koppers sehr nahe. Weitere Einzelheiten über Mitteltemperaturverkokung s. Bd. I im Abschnitt »Horizontalkammeröfen«.

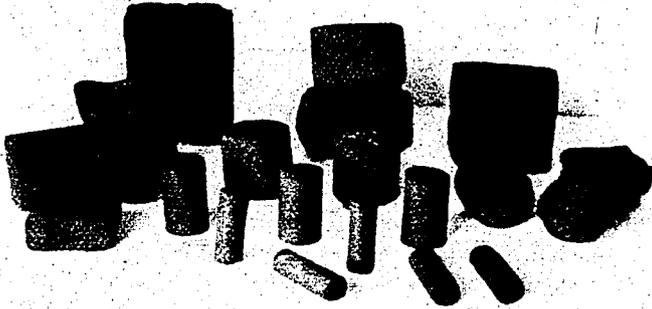


Abb. 15. Geformter Schwelkoks nach dem Hiinselmann-Verfahren.

Neuerdings hat Dr. Otto & Co. ferner auch vorgeschlagen, ähnlich dem englischen Illingworth-Verfahren die Schwelung in Vertikalkammeröfen durchzuführen, in die Doppel-T-Eisen eingesetzt werden (Abb. 16).

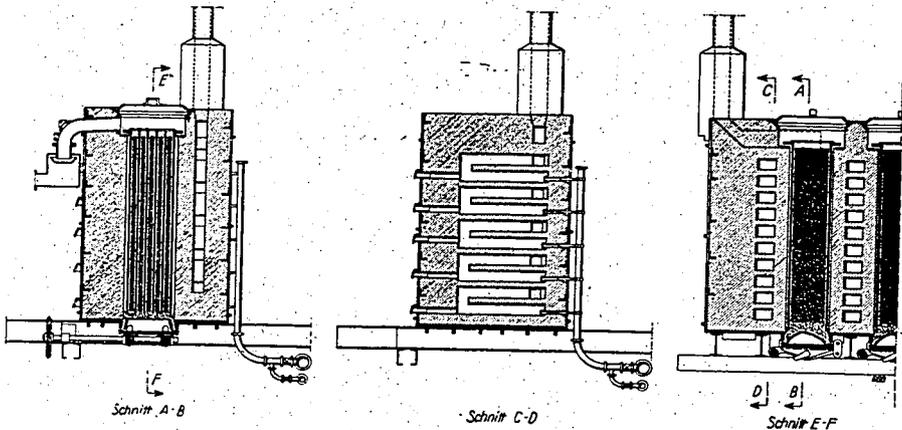


Abb. 16. Otto-Schmelofen mit Vertikalkammern und Eiseneinsätzen.

Dadurch wird die Wärme von den gemauerten Ofenwänden nicht mehr durch Strahlung, sondern durch Leitung auf die Kohle übertragen und die Größe der Heizfläche auf etwa das 7fache erhöht. Damit steigert sich die Durchsatzleistung der Öfen gleichzeitig um ein Mehrfaches

(Abb. 17). Der schnelle Wärmeübergang auf die Kohle ermöglicht es, die Heizzüge für die Kammern weiterhin auf 1100—1200° zu halten, ohne daß die Schweltemperatur innerhalb der Kammern die Temperatur von 550° überschreitet; die nach einer Garungszeit von etwa 4 Stunden erreicht wird. Für die Fertigung der Doppel-T-Eisen sind besondere Speziallegierungen ausgewählt worden, die genügend korrosionsfest und hochhitzebeständig sind, so daß deren Verschleiß sich in engen Grenzen hält.

Der Aufbau des Vertikalschweifens unterscheidet sich, abgesehen von den Eiseneinsätzen, kaum von den sonst im Gaswerksbetrieb verwendeten Vertikalkammeröfen und ermöglicht daher infolge einer weitgehenden Ausnützung der Abwärme in Regeneratoren oder Rekupe-ratoren eine hohe Wärmewirtschaftlichkeit. Es ist möglich, oben den Ofen kalt werden zu lassen, die Eiseneinsätze herauszuziehen und durch neue zu ersetzen. Ebenso können sonstige bisher für die Hochtemperaturentgasung in Betrieb befindliche Vertikalkammeröfen ohne wesentliche bauliche Umänderung mit Eiseneinsätzen für die Steinkohlenschwelung versehen werden.

Infolge der schmalen Schichtdicke der eingesetzten Kohle und der hohen Verkokungs-geschwindigkeit von im Mittel 6°/min bis 300°, 3,5°/min bis 400° und 2,5°/min bis 500° (jeweils von Raumtemperatur an bezogen) bildet die Kohle keine Koksnaht, sondern ho-mogene Schwelkoksplatten mit einem dichten und gleichmäßigen Gefüge, die beim Aus-tragen in Stücke zerbrechen und zu jeder gewünschten Stückgröße weiter zerkleinert werden können.

Diese Besprechung der Entwicklung der Steinkohlenschwelung und ihre jetzige technische Gestaltung zeigt, daß sie technisch gelöst ist. Der nächste Schritt ist die Überführung der verschiedenen Verfahren in die Praxis. Hierzu sind berufen zunächst die Bergbaubetriebe als solche. Der Steinkohlenbergbau hat auch nicht gezögert, an diese neue Mög-lichkeit der Brennstoffveredlung heranzugehen. So hat das Rheinisch-Westfälische Kohlensyndikat im Februar 1936 beschlossen, 500000 t Schwelkoks seinen Mitgliedern unter Anrechnung auf die Kohlen-verkaufsbeteiligung freizugeben. Den Mitgliedszechen des RWK ist es somit freigestellt, zum Teil unter Berücksichtigung des eben genannten Schlüsselbetrages an Stelle Steinkohle Schwelkoks auf den Markt zu

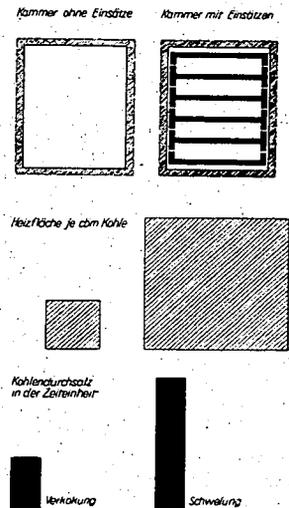


Abb. 17. Vergrößerung der Heizflächen und des Kohlendurchsatzes beim Otto-Vertikal-Schweifens durch Eiseneinsätze.

bringen, wobei der Lieferungsanspruch unter den einzelnen Mitgliedszechen übertragbar ist. Die gleichen Ansprüche stehen entsprechend ihren Verkaufsbeteiligungen den Zechen des Aachener und des Saargebietes zu. Der größte Teil der Ruhrzechen hat ferner eine Vereinigung zum Studium der Steinkohlenschwelung gegründet, die den Bau einer Gemeinschaftsanlage von zunächst 100000 t Schwelkoks, für dessen Herstellung rund 130000 t Kohle erforderlich sind, ins Auge gefaßt hat. Zunächst werden jedoch die verschiedenen Verfahren in kleineren Anlagen einer Prüfung unterzogen.

Die gleiche Bedeutung wie für den Bergbau besitzt die Steinkohlenschwelung für die Gaswirtschaft. Aus diesem Grunde ist im Herbst 1936 auf Anregung der Wirtschaftsgruppe Gas- und Wasserversorgung und des DVGW in Frankfurt a. M. eine »Kommission zur Förderung der Steinkohlenschwelung und Treibstoffgewinnung in Gaswerken« gegründet worden, in der neben Vertretern des Gasfachs auch das Reichsamt für Technik vertreten ist. Damit ist zu hoffen, daß die Gaswirtschaft auf diesem neuen Gebiet tatkräftig mitarbeitet.

Gerade die Gaswerke befinden sich hierin in einer bevorzugten Stellung. Ihnen ist die Lage des örtlichen Brennstoffmarktes jeweils sehr gut bekannt und sie vermögen am besten das Aufnahmevermögen eines neuen Edelbrennstoffes, des Schwelkokes, durch die Haushalt- und gewerbliche Verbraucherschaft zu beurteilen. Für die Verwendung von Schwelkoks als Treibstoff für Fahrzeug- und sonstige Generatoren ist eine Dezentralisierung der Herstellung ebenfalls aus nationalwirtschaftlichen wie wehrpolitischen Gründen zu begrüßen. Hinzu kommt noch, daß die Schwelung auch mit Schwachgas als Heizgas ohne weiteres durchgeführt und damit für den Gasantrieb von Nutzkraftfahrzeugen ein wertvolles Reichgas zur Verfügung gestellt werden kann. Auch wenn diese Möglichkeit nicht besteht, ist das Schwelgas ein wertvolles Zumisgas für das Stadtgas. Zur Zeit steht bei mehreren Gaswerken die Frage der Einführung der Steinkohlenschwelung im Vordergrund des Interesses. Um Rückschläge zu vermeiden, ist es dabei erforderlich, zunächst mit einer entsprechend kleinen Anlage die Aufnahmefähigkeit des Marktes zu prüfen. Wenn ein Werk in der Lage ist, für den Schwelkoks einen guten Preis zu erzielen, so können bereits Anlagen mit nur kleinen Durchsatzleistungen wirtschaftlich betrieben werden. Eine völlige Aufgabe der Hochtemperaturentgasung und Ersatz derselben durch die Schwelung kommt jedoch zumindest zur Zeit noch nicht in Frage. Den Gaswerken ist aber eine neue, nicht unbedeutende Aufgabe als Träger der dezentralisierten Versorgung mit veredelten Brennstoffen geschaffen worden.

Die Braunkohlenschwelung besitzt im Gegensatz zu der Schwelung der Steinkohle für die Gasindustrie nur untergeordnete Bedeutung. Nur in einzelnen, besonders gelagerten Fällen wird Braunkohlenschwelung

mit zur Stadtgaserzeugung herangezogen. Dies gilt zur Zeit für das Gaswerk Dessau. Dieses bezieht Braunkohlenschwefelgas von der Braunkohlengrube Leopold A.-G., Edderitz, auf der fünf Geißen-Schwelöfen in Betrieb sind¹⁾. Das rohe Schwefelgas wird auf der Grube mit Wasser unter Druck gewaschen, um seinen Gehalt an Kohlendioxyd bis auf 5% zu entfernen, wobei es gleichzeitig von dem größten Teil des Schwefelwasserstoffes mit befreit wird. Die restliche Menge des letzteren wird in einer Trockenreinigung mit Luxmasse entfernt, worauf das Gas in einer Ferngasleitung dem Gaswerk Dessau unter einem Druck von 10 atü zugeführt wird. Der obere Heizwert des gereinigten Schwefelgases beträgt 6000—6150 kcal/m³, sein spez. Gewicht 0,67. Vor seiner Verwendung als Stadtgas wird es mit Wassergas und Steinkohlengas vermischt. Bei einem Rohgaspreis von 0,62 Pf./m³ (die Gasausbeute beträgt etwa 100 m³/t Rohbraunkohle) und 2,5 Pf./m³ Reinigungskosten betragen die Selbstkosten je m³ Braunkohlenschwefelgas 3,53 Pf., während 5,5 Pf./m³ Erlöst werden. In bezug auf Einzelheiten über die Braunkohlenschwelung muß daher auf die entsprechende reichhaltige Literatur verwiesen werden²⁾.

5. »Kohle-in-Öl«-Schwelung.

Eine neue Entwicklung für die Steinkohlenentgasung wird ferner durch Verfahren vorgezeichnet, für die der Ausdruck »Köhle-in-Öl«-Schwelverfahren geschaffen wurde und von denen das von Knowles das bekannteste darstellt. Die Hauptbedeutung derselben beruht darauf, daß hierbei ein Gemisch von Steinkohle mit hochsiedendem Schwelteer und Schwelpech zur Anwendung gelangt. Infolge der Bindekraft des verkokten Pechs wird auch aus nichtbackenden Steinkohlen ein stückiger Schwelkoks erhalten. Ferner wirkt der der Kohle zugesetzte Teer vor Beginn der eigentlichen Zersetzung der Kohle depolymerisierend auf diese, so daß die Ausbeute an Schwelteer wesentlich gesteigert wird. Der Schwelteer wird, soweit er nicht zur Anpassung der Feinkohle dient, in einer Dubbs-Anlage in Benzin und Schweröl gekrackt, so daß als Endprodukte nur Koks, Benzin und Gas entstehen. Hervorgegangen ist das Verfahren aus der Erdölindustrie, in der Erdöldestillationsrückstände nach einem ähnlichen Verfahren in Benzin und Erdölkoks aufgearbeitet werden.

Das Schema des Aufbaues einer Öl-in-Kohle-Anlage nach Knowles ist nachstehend in Abb. 18 wiedergegeben.

Ein Gemisch gleicher Gewichtsmengen Feinkohle und Teer wird in Knowles-Öfen verkocht und dabei werden aus 100 kg Kohle, 50 kg Frischöl und 50 kg Umlauföl insgesamt 80 kg Schwelkoks, 90 kg Öl und Teer

¹⁾ Brennstoffchem. 15, 192 (1934); Jahn, Öl und Kohle 2, 212 (1934).

²⁾ Vgl. A. Thau, Öl und Kohle 2, 195 (1934), daselbst zahlreiche Literaturhinweise.

und 30 kg Schwel- und Zersetzungsgas erhalten. 45 kg des Öls werden nach der Anlage zurückgeleitet, die restlichen 45 kg dagegen nach einer Dubbs-Krackanlage. In dieser wird das durchgesetzte Öl zu 35 kg Rohbenzin, 5 kg Gas und 5 kg Schweröl gekrackt. Das letztere wird ebenfalls zum Anpasten der Kohle zurückgeführt. Das Verfahren ist somit an die gleichzeitige Aufarbeitung von Schwelölen, wie Erdölestillationsrückständen, oder von hochsiedendem Schwelteer gebunden, so daß seine Anwendungsmöglichkeit vorläufig beschränkt bleibt, vor allem weil bei

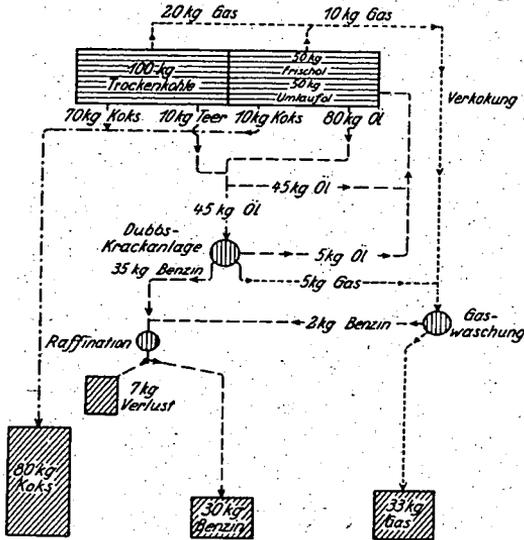


Abb. 18. Stoffbilanz für die Kohle in Öl-Verkokung nach dem Knowles-Verfahren.

der Druckhydrierung von Schwelteer nach dem Verfahren der I.-G. Farbenindustrie A.-G. wesentlich höhere Benzinausbeuten erhalten werden. Dennoch soll es in diesem Rahmen kurz mitbehandelt werden.

Die Knowles-Öfen stellen 3 m breite und 10 m lange flache Retorten mit ausschließlich von unten auf 1300° beheizter Sohle dar. Die Temperatur des Retortengewölbes beträgt zu Beginn der Entgasung dagegen nur etwa 450° und steigt allmählich bis zum Ausstoßen des Kokes auf 750° an. Infolge der einseitigen Beheizung tritt aber dennoch hinsichtlich der Beschaffenheit des erhaltenen Teers nur eine Schwelung und

keine Überhitzung desselben unter Umwandlung in Hochtemperaturteer ein. Der zunächst gebildete Schwelkoks wird dagegen weiter entgast und ist in seiner Verbrennlichkeit, Härte und Abriebfestigkeit dem Hochtemperaturkoks gleich. Die Füllung der Retorten mit der Kohle-Öl-Paste erfolgt durch einen seitlich angeordneten Füllstutzen allmählich über eine Zeitdauer von etwa 2 Stunden, so daß sich die Paste stets gleichmäßig über den gesamten Retortenraum bis zu einer Höhe von 400—600 mm verteilt, die Verkokungsdauer beträgt etwa 12—16 Stunden. Der gebildete feste Koksblock wird anschließend mittels einer Ausdrückmaschine wie im normalen Kammerofenbetrieb ausgestoßen.

Das Verfahren ist ursprünglich von der Universal Oil Co. in Zusammenarbeit mit der H. A. Brassert & Co. Ltd. in den Vereinigten Staaten

für die Herstellung von aschearmem Petrolkoks zur Elektrodenerzeugung aus Erdöldestillationsrückständen ausgearbeitet worden und kommt auch in mehreren Anlagen zur Anwendung. Für die Entgasung einer Kohle-Öl-Paste ist kürzlich eine erste Anlage in England im Eisen- und Stahlwerk *Stewarts & Lloyds Co. Ltd.* in *Corby* mit vier Öfen in Betrieb genommen worden. In dieser wird eine Sinterkohle mit einem Gehalt von 35% flüchtigen Bestandteilen verarbeitet.

Zu dieser Art der Kohle-in-Öl-Schmelverfahren sind ferner noch das *Greenstreet*-, *Mitford*-, *Stephenson*-, *Ryan*-, *Hampton-Ryan*-, *Thompson-Beeler*-, *Meiro*- und *Coalinoil*-Verfahren zuzurechnen, die jedoch über eine versuchstechnische Entwicklung noch nicht hinausgekommen sind.

Neuerdings ist schließlich noch mehrfach vorgeschlagen worden, die Schwelung der Kohle-Öl-Paste in Anlehnung an die Erdölcrackverfahren unter erhöhtem Druck durchzuführen. Die diesbezüglichen Arbeiten sind von *D. Brownlie*¹⁾ zusammenfassend dargestellt worden.

B. Destillations- und Spaltgase von Ölen und Teeren.

Sowohl bei der Destillation als auch bei der Krackung von Ölen und Teeren fallen heizkräftige Gase als Nebenprodukt an, deren Menge jedoch verhältnismäßig gering ist, so daß sie zumeist nur im Eigenbetrieb zur Unterfeuerung Verwendung finden. Bei gegebenen örtlichen Verhältnissen, wie bei räumlicher Nähe von Erzeugungstätte und Stadtgasverteilungsnetzen oder Gasgroßverbrauchern wird das Gas dagegen, vor allem in den Vereinigten Staaten, an diese als Heizgas oder Zusatzgas abgegeben.

Infolge der großen gegenseitigen Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe werden bereits bei der Destillation des rohen Erdöls erhebliche Gasmengen frei, insgesamt allein in den Vereinigten Staaten etwa 5 Mia. m³ jährlich, deren durchschnittliche Zusammensetzung folgende ist: 3% Kohlendioxyd, 15—20% Äthylenkohlenwasserstoffe, 75—80% Paraffinkohlenwasserstoffe, 1% Kohlenoxyd und 1—3% Stickstoff.

Noch etwas größer sind die bei der Krackung von Erdöl anfallenden Krackgasmengen, deren Menge jedoch in Abhängigkeit von der Temperatur, der Art des Spaltverfahrens und des Ausgangsöls recht verschiedenartig ist. Je nach den vorliegenden Bedingungen werden 7 bis 15 Gew.-% des gekrackten Rohöls als Krackgas erhalten. Je niedriger die Temperatur und je höher der Druck bei der Krackung ist, desto geringer ist die Gasmenge und um so höher deren Gehalt an Methan- und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Mit zunehmender Kracktemperatur, insbesondere beim Arbeiten auf festen Krackrückstand, fällt die Menge

¹⁾ Ind. Eng. Chem. 28, 629 (1936).

dieser Kohlenwasserstoffe zugunsten der vermehrten Bildung von Wasserstoff und Methan ab.

Der gesamte Anfall an Krackgasen betrug 1934 allein in den Vereinigten Staaten etwa 7 Mia. m³, der der gesamten Welt kann zu 10 Mia. m³ angenommen werden. Die Gaszusammensetzung ist etwa folgende: 40—50% ungesättigte Kohlenwasserstoffe, 50—60% Methankohlenwasserstoffe und 0—5% Wasserstoff.

In neuester Zeit bilden diese Gase eine wertvolle Ausgangsquelle für die Gewinnung von Flüssiggasen oder von Polymerbenzin¹⁾.

Das in den Erdölverarbeitungsbetrieben der DEURAG in Misburg durch Verdichtung der Destillations- und Krackgase gewonnene Flüssiggas, bis 1937 die einzige Anlage dieser Art in Deutschland, enthält etwa 6 Vol.-% Äthan, 54 Vol.-% Propan + Propylen und 40 Vol.-% Butan + Butylen.

Ebenso werden bei der Destillation von Braunkohlenteer je 100 kg Teer etwa 2—2,5 m³ Gas frei der durchschnittlichen Zusammensetzung 2—3% CO₂, 3—4% H₂S, 5—8% sKW, 0—4% O₂, 1—3% CO, 4—6% H₂, 26—30% CH₄, 30—43% C₂H₆ + Hom., 5—15% N₂. Diese geringen Gasmengen werden ungereinigt zur Unterfeuerung mit herangezogen.

Bei der Destillation von Steinkohlenteer entstehende Gasmengen sind ebenfalls sehr gering und besitzen nur untergeordnete Bedeutung. Vornehmlich im ersten Teil der Destillation enthalten sie erhebliche Mengen an Ammoniak (aus dem im Teer emulgierten Gaswasser) und Schwefelkohlenstoff, ferner steigt der Schwefelwasserstoffgehalt allmählich von etwa 1,5 bis auf 15% an. Die Gase werden daher entweder über einen Wasserverschluß als Sicherheitsmaßnahme gegen ein Zurückschlagen der Flamme der Feuerung zugeführt oder in größeren Anlagen auch nach Berieseln mit Teeröl zwecks Auswaschung der Dämpfe von Kohlenwasserstoffen und Entfernung des Schwefelwasserstoffs in Trockenreinigern unverbrannt ins Freie abgelassen.

C. Methan.

1. Erdgas.

a) Gewinnung von Erdgas.

Erdgas, auch Naturgas genannt, stellt in der Weltenergiewirtschaft einen nicht zu unterschätzenden Faktor dar. Obwohl sein Vorkommen im wesentlichen auf Nordamerika beschränkt geblieben ist, beträgt sein Anteil an den insgesamt jährlich gewonnenen Energieträgern 5%, er ist damit etwas höher als der der Braunkohle und bleibt nur wenig unterhalb des Anteils der ausgenützten Wasserkräfte.

¹⁾ Ipatiew, Corson und Egloff, Ind. Eng. Chem. 27, 1078 (1935).

Erdgasquellen waren bereits im Altertum bekannt, in Kleinasien dienten beispielsweise die heiligen Feuer der Perser der göttlichen Verehrung, in China wurde frei austretendes Erdgas in Bambusrohren gewerblichen Brennstellen zugeführt¹⁾. In neuerer Zeit ist die Entwicklung der Erdgasindustrie vornehmlich durch die Vereinigten Staaten beeinflusst worden; die Entwicklung der dortigen Erdgasgewinnung in den letzten zwei Jahrzehnten ist aus der nachstehenden Zusammenstellung ersichtlich:

1914	16,6 Mia m ³	1927	41,0 Mia m ³	1932	44,1 Mia m ³
1920	22,6 Mia m ³	1929	54,3 Mia m ³	1933	44,0 Mia m ³
1925	33,7 Mia m ³	1931	47,8 Mia m ³	1934	50,1 Mia m ³
				1935	54,2 Mia m ³ *)

*) Davon entfallen auf Texas 18,2, Kalifornien 8,0, Oklahoma 7,8 und Louisiana 7,1 Mia m³.

Der gesamte Vorrat an Erdgas in den Vereinigten Staaten wird zu 2660 Mia. m³ geschätzt. Die Gasversorgung der Vereinigten Staaten ist daher vornehmlich auf Erdgas aufgebaut. Die Abgabe desselben an die damit versorgten rd. 30 Mio. Einwohner betrug 1934 über den Selbstverbrauch an den Stellen der Gewinnung hinaus über 27 Mia. m³ mit einem Heizwert von rd. 10000 kcal/m³. Dies entspricht dem Wärmewert nach einem mehrfachen Verbrauch von dem in Deutschland, und zwar bezogen auf das deutsche Normengas von 4200 kcal/m³, einem Verbrauch von 2163 m³ je Kopf der angeschlossenen Bevölkerung. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Wärmehalte ist das Verhältnis von Erdgas, das in den Vereinigten Staaten abgegeben wird, zu dem in Gaswerken erzeugten Gas wie 84 zu nur 16. Dennoch werden etwa 50 Mio. Einwohner mit Steinkohlengas und ölkarburierem Wassergas versorgt. Der durchschnittliche Erlös für die beiden Gase ist etwa folgender:

Zahlentafel 7.

Erlös für Stadtgas und Erdgas in den Vereinigten Staaten²⁾.

Verbrauchsart	Stadtgas		Erdgas	
	Pf./m ³ von 5140 kcal/m ³	Pf./1000 kcal	Pf./m ³ von 10000 kcal/m ³	Pf./1000 kcal
Haushalt	10,94	2,04	6,12	0,61
Heizung	5,90	1,15	—*)	—
Gewerbe	} 6,92	} 1,35	4,17	0,42
Industrie			1,39	0,14
Verschiedenes	6,32	1,23	—	—
im Durchschnitt	9,43	1,84	3,01	0,30

*) Das Heizgas ist in diesem Fall zum Teil im Haushaltgas, zum Teil im Gewerbe- und Industriegas mit enthalten.

1) Für Einzelheiten hierüber vgl. Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. 4, S. 233 (1915).
 2) R. Mezger, Ztschr. VDI 81, 103 (1937).

Aus dem Preisunterschied zwischen Erdgas und Stadtgas ist es leicht erklärlich, daß das erstere mehr Eingang in Gewerbe und Industrie gefunden hat. Erdgas wird zu nur etwa 30% als Haushaltgas, dafür zu 70% als Gewerbe- und Industriegas verwendet. Bei erzeugtem Stadtgas ist das Verhältnis gerade umgekehrt.

Die Weltgewinnung an Erdgas gliedert sich wie folgt:

Zahlentafel 8. Weltgewinnung von Erdgas.

Jahr	Ver. Staaten	Kanada	Italien	Jugoslawien	Polen	Rumänien	Rußland	Tschechoslowakei	Japan	Nieder-Indien*)
	Millionen Kubikmeter									
1929	54 302	804	7,0	1,5	467	807	229	1,7	29	538
1930	50 030	832	8,7	5,3	489	1206	357	3,1	43	540
1931	47 753	733	12,1	6,4	474	1383	596	1,0	77	844
1932	44 060	663	12,9	6,2	437	1456	695	0,9	51	886
1933	44 045	655	13,8	—	462	1550	829	1,2	47	1016
1934	50 140	622	15,0	—	469	1814	1075	1,2	47	1084
1935	54 200	639	12,4	—	486	1914	1265	1,0	50	1150

*) 1000 metr. t.

Die ersten Anfänge der Erdgasverwertung in bescheidenem Umfang liegen über 100 Jahre zurück¹⁾. Einen merklichen Aufschwung nahm sie aber erst, nachdem am 3. 11. 1878 das Murrysville-Erdgaslager erschlossen und im Jahre 1883 die Stadt Pittsburg beliefert wurde. Zunächst fand in dieser Stadt eine Zumischung des Erdgases zu Steinkohlengas statt. Pittsburg war jedoch die erste Stadt, die daraufhin die Steinkohlengaserzeugung vollkommen einstellte und reines Erdgas als Stadtgas zur Verteilung brachte.

Die Zahl der am 1. 1. 1935 fündigen Gasbohrungen in den Vereinigten Staaten betrug 53260. Der durchschnittliche Erlös für die Lieferer betrug nur 0,53 Pf./m³. Dieses beruht vor allem darauf, daß in Texas große Gasmengen auf den Gas- und Ölfeldern direkt, beispielsweise für die Rußerzeugung zu einem Preis von 0,18 Pf./m³ abgegeben werden, während in Michigan 1,3 Pf./m³ und zum Teil mehr als 2 Pf./m³ erzielt wurden. Im Jahre 1936 waren zehn große und mehrere kleine Ferngasnetze weitgehend ausgebaut, die das Erdgas in Fernleitungen bis auf 1800 km Entfernung mit Drucken bis zu 45 at in Rohren bis zu 600 mm Dmr. verteilen (Abb. 19). Das gesamte Fernleitungsnetz betrug in den Vereinigten Staaten 1935 unter Ausschluß der Verteilungsleitungen in den angeschlossenen Städten etwa 272 000 km, die einen Baukostenaufwand von etwa 6,8 Mia. RM. erforderten. Für die Fortleitungskosten des Erdgases rechnet man je nach dem Gelände und anderen Verhält-

¹⁾ Einen eingehenden Überblick über die Entwicklung der amerikanischen Erdgasindustrie hat Fieldner (Ind. Eng. Chem. 27, 983, 1935) gegeben.

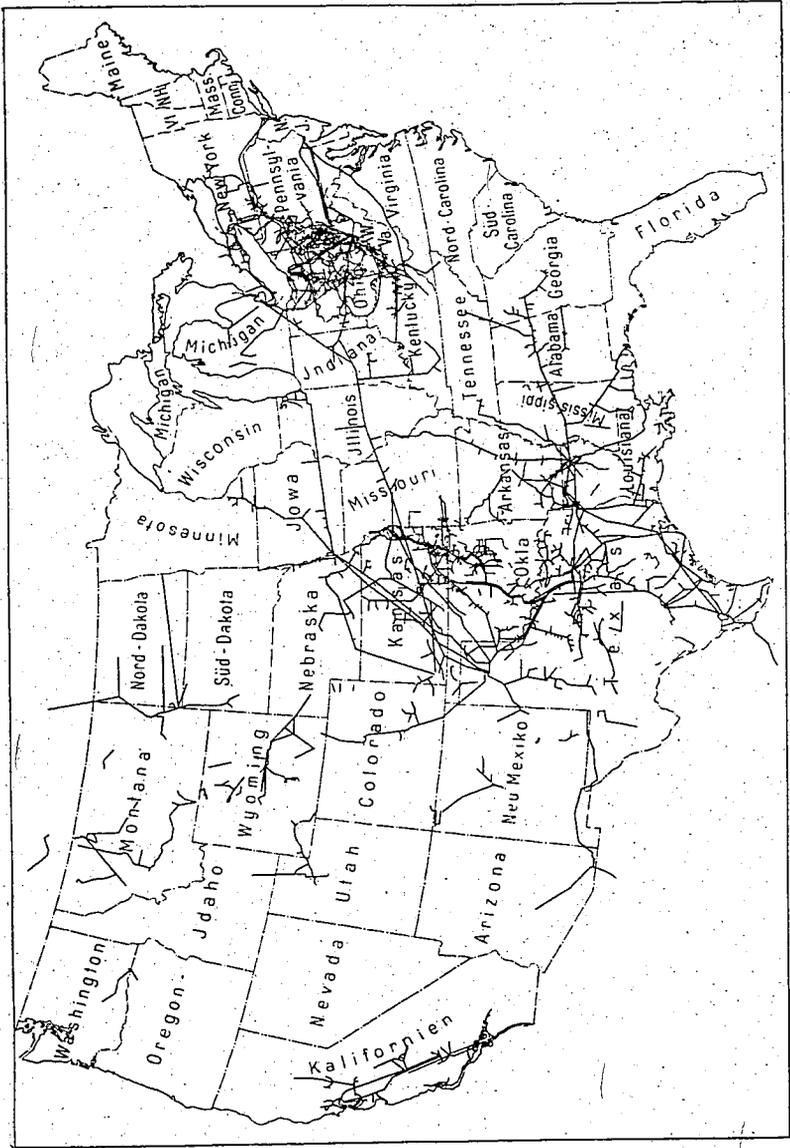


Abb. 19. Das Ferngasnetz der Vereinigten Staaten von Nordamerika.

nissen mit 0,2—0,4 Pf./100 km. Der Eigenverbrauch der Erdölindustrie war im Jahre 1934 31%, auf die Gasrußindustrie entfielen 13%, auf elektrische Kraftzentralen 7%, auf Erdö Raffinerien 5%, auf Zementfabriken 2%, auf gewerbliche Betriebe und auf den Haushaltgasabsatz 21% (mit einer Gesamtzahl von 7566000 Anschlüssen).

In den industriell weniger entwickelten Ländern, die ebenfalls über größere Erdgasmengen verfügen, wie in Rußland, wird das Erdgas bisher nur zu einem geringen Teil ausgenützt.

In Polen ist die gesamte Erdgasindustrie in staatlichem Besitz. Von einer Jahresmenge von etwa 500 Mio. m³ werden bisher nur 90 bis 100 Mio. m³ industriellen Betrieben und kommunalen Gasversorgungen zugeführt, in Rumänien beträgt die jährliche Gewinnung etwa 1900000 m³, von denen auf den Haushaltgasabsatz nur 2% entfallen. Die dortigen Hauptverbraucher sind die Stickstoffwerke von Diciosanmartin sowie Zement- und Kalkfabriken. Die Gewinnung von Erdgas in den übrigen europäischen Ländern wie in Ungarn, Jugoslawien und Österreich ist bisher sehr gering geblieben.

In Deutschland und in den angrenzenden Ländern finden sich Erdgasaustritte und auch Erdgasquellen an zahlreichen Orten, zumeist jedoch von nur geringer örtlicher Bedeutung. Am Nordrand der Alpen führen verschiedene Tertiärschichten Erdgas, das bei Tegernsee, Bad Heilbrunn, ferner in der östlichen Fortsetzung dieser Schichten vor allem bei Wels und im Wiener Becken, ebenso im östlichen Teil von Niederbayern zwischen Simbach und Passau an zahlreichen Orten austritt. Im Rheintalgraben hat sich Erdgas bei einer Erdölbohrung in Büchelberg im Pfälzer Bienwald nahe bei Karlsruhe, ferner aus den gleichen Tertiärschichten stammend in dem benachbarten Elsaß in Pechelbronn und dessen Umgebung sowie im Kraichgau bei Rappoldsau und Heilbronn in Verbindung mit Salzlagern gezeigt. Die meisten deutschen Erdgasquellen befinden sich in Nordwestdeutschland. Abgesehen von Erdgasaustritten bei Kuxhaven und Wilhelmshafen, die torfigen Schichten der norddeutschen Marsch entstammen, sind Methanquellen an der Ostseeküste Schleswig-Holsteins, bei Falkenburg in Pommern und bei Brake in Oldenburg bekannt geworden. Im hannoverisch-braunschweigischen Erdölgebiet tritt bei Wietze-Steinförde und bei Ölheim nur wenig Erdgas auf, in größerem Umfang dagegen im Gebiet von Nienhagen-Hänigsen in Vergesellschaftung mit Erdöl. Die dort gewonnene Erdgasmenge beträgt jährlich etwa 20 Mio. m³; das Gas enthält beträchtliche Mengen höhere Kohlenwasserstoffe, die ihm entzogen werden (vgl. S. 92).

Erdgas tritt ferner auch in den mitteldeutschen Salz- und Kalilagern auf; beispielsweise enthält in Volkenroda das Steinsalz 8, das Kalisalz 7,5 Volumenprozent Gas, das zu 85% aus Kohlenwasserstoffen, zu 17% aus Sauerstoff + Stickstoff und zu 3% aus Kohlendioxyd besteht. Auf derartige Gasvorkommen beruhen die des öfteren auftretenden

Schlagwetterexplosionen (1904 Frischglück, 1906 Desdemona, Adolfs-glück).

Zahlreiche Gasvorkommen gibt es schließlich in Westfalen in Zusammenhang mit den Steinkohlenlagern. Der Gasgehalt der Flöze ist verschieden hoch und nimmt infolge der fast ausschließlich im Westen auftretenden tektonischen Störungen von Westen nach Osten allmählich zu. Die einzelnen Gasvorkommen sind aber nicht ergiebig und versiegen nach kurzer Zeit wieder.

Die bisher für Deutschland wichtigste, jedoch vor wenigen Jahren versiegte Erdgasquelle war die von Neuengamme bei Hamburg. Bei tieferen Grundwasserbohrungen, die die Stadt Hamburg zwischen Bergedorf und Hove für die Verbesserung der Wasserversorgung ausführen ließ, wurde bei Neuengamme am 4. November 1910 ein erhebliches Erdgasvorkommen im Mitteloligozän (Alttertiär) angebohrt. Beim Erreichen einer Tiefe von 248 m erfolgte plötzlich ein starker Gasausbruch, der sich nach 18stündigem Austritt entzündete, erst nach dreiwöchigem Brand gelöscht und gegen Jahresende gefaßt und abgedichtet werden konnte. Zu diesem Zeitpunkt betrug der Gasdruck noch 28 at bei einem täglichen Ausströmen von 500 000—600 000 m³ Erdgas. Ab 1912 wurde es mit einem täglichen Verbrauch von 20 000 m³ zur Beheizung der Dampfkessel des Pumpwerkes Rotenburgort und mit 25 000 m³ zur Gasversorgung der Stadt Hamburg (15% des Stadtgases) herangezogen. Ab 1918 wurde das Erdgas von Neuengamme mit seiner gesamten täglichen Förderung von 22 000 m³ vollständig dem Stadtgas zugegeben. Weitere 18 Bohrungen in der Nähe der ersten Fundstelle waren bis auf eine Ausnahme, die 1919 in 279 m Tiefe mit einem täglichen Ausstoß von zuerst 80 000 m³ fündig wurde, erfolglos. Die Erdgasausströmung sank in den kommenden Jahren allmählich ab, 1925 betrug sie täglich 3500 m³, 1928 nur noch 2000—3000 m³ und erlosch 1933 nahezu vollständig. Die durchschnittliche Zusammensetzung dieses Erdgases war etwa folgende: 0,3% CO₂, 1,5% O₂, 91,5% CH₄, 2,1% C₂H₆ und 4,6% N₂, die gesamte Ausbeute betrug etwa 300 Mio. m³. Weitere in der Nähe von Hamburg in Schelswig-Holstein erbohrte Erdgasquellen haben bisher nur örtliche Bedeutung erlangt.

Geologisch ist das Erdgas den natürlichen Bitumina zuzurechnen. Zumeist kommt es zusammen mit Erdöl vor, mit dem es chemisch nahe verwandt ist, da es im wesentlichen nur aus aliphatischen Grenzkohlenwasserstoffen besteht. Ebenso ist seine Bildung eng verknüpft mit der des Erdöls. Wenn auch die Frage der Entstehung des Erdgases sowie des Erdöls noch nicht vollkommen aufgeklärt ist, so kann doch mit großer Wahrscheinlichkeit die Theorie von Engler-Höfer in ihrer Vervollkommnung durch Stadnikoff der biochemischen und nachfolgenden geochemischen Bildung aus organischen Materialien, im wesentlichen aus Fetten vegetabilischen und animalischen Ursprungs (Plankton), zugrunde

gelegt werden. Die Bildung nach der Theorie von Mendejeleff aus anorganischen Karbiden ist neuerdings nahezu vollkommen aufgegeben worden.

Die charakteristischen gasführenden Gesteine sind sedimentären Ursprungs, Gebiete kristalliner oder eruptiver Gesteine führen dagegen im allgemeinen kein Erdgas. In Urgesteinen konnte es bisher ebenfalls noch nicht nachgewiesen werden, erst vom Kambrium an kann es in nahezu sämtlichen geologischen Schichtenfolgen festgestellt werden. Der weitaus größte Teil der jetzigen Gasförderung stammt jedoch aus noch jüngeren Schichten, vor allem aus dem Tertiär (Abb. 20).

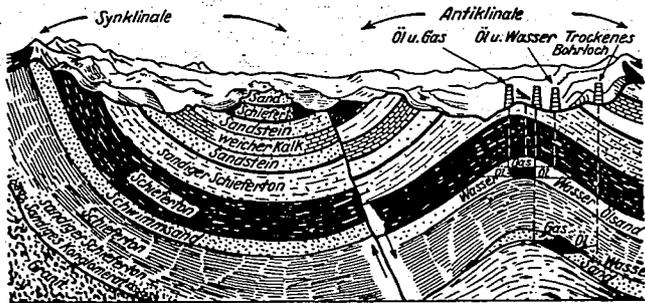


Abb. 20. Typische Formation mit den Sand- und Schutzschichten.
Nach einer Broschüre der Standard Oil Co.

Neben seiner Vergesellschaftung mit Erdöl gibt es jedoch auch ausgesprochen reine Gasfelder. Ein Beispiel hierfür bildet das Erdgasvorkommen von Neuengamme bei Hamburg, bei dem Erdöl nicht in Spuren nachgewiesen werden konnte. Eine weitere Voraussetzung für die Bildung eines Erdgas- oder Erdöllagers ist das Vorhandensein eines porösen Speichergesteins auf sandiger oder kalkiger Grundlage, das sowohl im Hangenden als auch im Liegenden von gasundurchlässigen tonigen Schichten umgeben sein muß. Die Ansammlung größerer Mengen von Erdgas erfordert ferner, daß das gasführende Gestein gemäß der Antiklinaltheorie von Höfen entweder langgestreckte Erhebungen (Antiklinalen) oder Dome bildet, in denen es zumeist von unten durch salzhaltige Grundwasser abgesperrt ist. Für das Ansetzen einer erfolversprechenden Bohrung ist es wichtig, den Scheitel einer derartigen Antiklinale oder den Scheitelpunkt eines Domes zu erfassen, um die größtmögliche Gasausbeute zu erlangen. Zu diesem Zweck müssen im allgemeinen zunächst Probeproduktionen niedergebracht werden, um die Schichtenfolge festzustellen. Bei der so erfolgreichen Bohrung von Neuengamme ist wahrscheinlich zufällig gerade der Scheitelpunkt eines Gasdomes angebohrt worden.

Die Bohrungen auf Erdgas wurden früher zumeist als Trockenbohrung (Freifall- oder Schnellschlagbohrung) durchgeführt, in neuester Zeit findet dagegen fast ausnahmslos nur noch das Spülbohrverfahren nach dem Rotarysystem Anwendung. Dieses beruht auf einem drehenden Bohren mittels eines Meißels, dessen Schneiden fischschwanzförmig umgebogen sind. Die Bohreinrichtung besteht im wesentlichen aus einem mechanisch angetriebenen Drehtisch, der mit den Schwellen des Bohrturms fest verankert ist und den Rotationsantrieb des Gestänges vermittelt. Die Drehtischplatte von etwa 500—1000 mm Dmr. ruht dabei auf Kugelrollen und besitzt in der Mitte eine Aussparung zum Durchführen des Meißels sowie zur Übertragung der Drehbewegung mittels einer Klemmvorrichtung auf die Mitnehmerstange, an die sich das weitere, den Bohrmeißel tragende Gestänge anschließt. Die Entfernung des abgebohrten feinkörnigen Gesteinmaterials erfolgt mittels des »Bohrschmandes«, einer wäßrigen Tonaufschlämmung, die innerhalb des Gestänges nach unten gedrückt, aus dem Bohrloch abgezogen und nach Absitzenlassen des Gesteinsmehls in Gruben wieder dem Spülbohranschluß zugeführt wird. Der Bohrschmand verhindert infolge seines hohen spezifischen Gewichtes und seines eigenen Druckes gleichzeitig weitgehend ein Zusammenfallen des Bohrlochs. Sofort nach dem Fündigwerden wird der Kopf der Verrohrung abgesperrt und das Gas in geregelter Menge dem Bohrloch entnommen.

Die Tiefe der Bohrungen ist sehr verschieden, zumeist beträgt sie bis zum Erreichen des Gashorizonts 250—500 m. In Texas, dem Staat mit den ergiebigsten Gaslagern, beträgt deren Tiefe im Durchschnitt 750 m und der Gasdruck 30 at; in Potter County mußte jedoch eine Tiefe von 1500 m erreicht werden, um ein erhebliches Erdgaslager, das unter einem Druck von 160 at stand, zu erschließen.

Die Erdgase werden, je nach ihrer Zusammensetzung, unterschieden in trockenes und »feuchtes« oder »nasses« Erdgas, wobei jedoch zahlreiche Übergangsstufen auftreten.

Gehalt an	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	Pentane usw.	N ₂
Typisch trockenes Erdgas . . .	80—90	5—10	0—3	0—2	0—2	0—2
Typisch »nasses« Erdgas . . .	30—40	20—30	15—20	4—6	3—5	0—2

Daneben enthalten zahlreiche Erdgase noch wechselnde Mengen Kohlensäure und häufig auch noch Schwefelwasserstoff oder auch größere Anteile an Stickstoff. Das Erdgas von Neuengamme stellt somit ein typisch trockenes Erdgas dar. Bei einem gemeinsamen Auftreten von Erdgas und von Erdöl sättigt sich dagegen das erstere mit Kohlenwasserstoffdämpfen auf, und zwar in um so höherem Maße, je niedriger der Druck ist, unter dem das Gas steht. So enthält beispielsweise das mit Erdöl vergesellschaftete Erdgas von Nienhagen bei Han-

nover nur 80% CH₄, 0,5% CO₂, 4,5% N₂ und 15% höhere gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe (Propan, Butan und Gasolin), die dem Gas entzogen werden; es steht somit an der Grenze zwischen trockenem und nassem Erdgas.

Die Zusammensetzung verschiedener ausländischer Erdgase an Einzelbeispielen zeigt die nachfolgende Zahlentafel:

Zahlentafel 9. Zusammensetzung verschiedener Erdgase.

	Nordamerika			Mexiko	Rumänien*)	Rußland	Persien			
	1**)	2***)	3***)				1*)	2*)	3*)	4*)
CO ₂	—	—	—	14,83	6,7	7,4	—	—	—	—
H ₂ S	—	—	—	7,11	—	—	4	12	12	11,5
CH ₄	84,0	62,2	36,8	60,61	76,5	87,4	76	40	29	2,5
C ₂ H ₆	7,2	15,7	32,6		5,0	3,3	18	21	24	5,0
C ₃ H ₈	4,9	13,8	21,1		3,4	0,9	1	18	21	44,0
C ₄ H ₁₀	2,0	5,5	4,5	8,25	3,4	0,2	1	9	10	35,0
Pentan usw.	0,3	2,8	5,0		5,0	—	—	Spur	4	2,0
N ₂ + O ₂	1,6	—	—	9,20	—	0,8	—	—	—	—

*) auf Gas frei von N₂ und O₂ bezogen.

***) auf Gas frei von CO₂ und H₂S bezogen.

****) auf Gas frei von CO₂, H₂S, N₂ und O₂ bezogen.

Im Osten der Vereinigten Staaten besteht das Erdgas zumeist praktisch vollständig aus Kohlenwasserstoffen, ihr Gehalt an Kohlendioxyd beträgt nur wenige Hundertstel bis 1%, an Stickstoff 1—2%. In Oklahoma ist der durchschnittliche Kohlendioxydgehalt des Erdgases 5%, in Kalifornien steigt er bis auf 30 und mehr Prozent an. Hohen Stickstoffgehalt weisen verschiedene Erdgasvorkommen in Texas, wie das vom Petrolia-Feld mit 30% und das Sedalia-Feld in Kansas mit bis 80% auf. Wichtig ist ferner das Auftreten von Helium im Erdgas, dessen Anteil nahezu parallel mit dem an Stickstoff geht.

Der Heliumgehalt der Erdgase beträgt durchschnittlich nur 0,01 bis 0,1%, der von Neuengamme ebenfalls nur 0,015%; er erreichte jedoch im Erdgas von Petrolia 0,9 und von Sedalia 2,13%. Verschiedene derartiger heliumreicher Erdgasquellen werden vom Bureau of Mines im Auftrage der amerikanischen Regierung nach dem Linde-Tiefkühlverfahren zur Heliumgewinnung ausgebeutet. Die tägliche Gewinnung an Helium beträgt etwa 600—1000 m³.

Schwefelwasserstoff tritt in reinen Erdgasvorkommen zumeist nur in Spuren auf, bei Vergesellschaftung mit Erdöllagern, insbesondere mit schwefelreichem Erdöl, kann sein Gehalt jedoch bis auf 10% und höher ansteigen. Bei einer Verwendung des Erdgases als Haushaltgas oder für eine chemische Aufarbeitung muß es ebenso wie die Krack- und Destillationsgase zuvor von seinem Schwefelwasserstoffgehalt befreit werden. Hierfür in Betracht kommen das Eisenoxyd-, Kalk-, Girdler-, Seaboard- und in neuester Zeit das Natriumphenolatverfahren der

Koppers Co., Pittsburg. Die Reinigung mit Eisenoxyd gleicht praktisch dem im Gaswerksbetrieb verwendeten Verfahren. Wenn der Schwefelwasserstoffgehalt des Gases jedoch mehr als 1% beträgt und die Masse in den Kästen laufend durch Luftzugabe regeneriert wird, würde infolge der positiven Wärmetönung sowohl der Schwefelwasserstoffbindung wie auch der Renegerierung der Masse die Reaktionstemperatur zu hoch ansteigen. In diesen Fällen muß das Gas mit bereits gereinigtem verdünnt und umgewälzt werden, um die Schwefelwasserstoffkonzentration in den Kästen stets niedriger als 1% zu halten. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist der große Platzbedarf der Reinigerkisten.

Mehr Anwendung findet das noch ältere Kalkverfahren. Dessen Vorteile sind die nur geringen Anschaffungs- und auch niedrigen Betriebskosten. Nachteilig wirken vor allem die Geruchsbelästigungen durch das entstehende Kalziumsulfhydrat, das gemäß der Reaktion

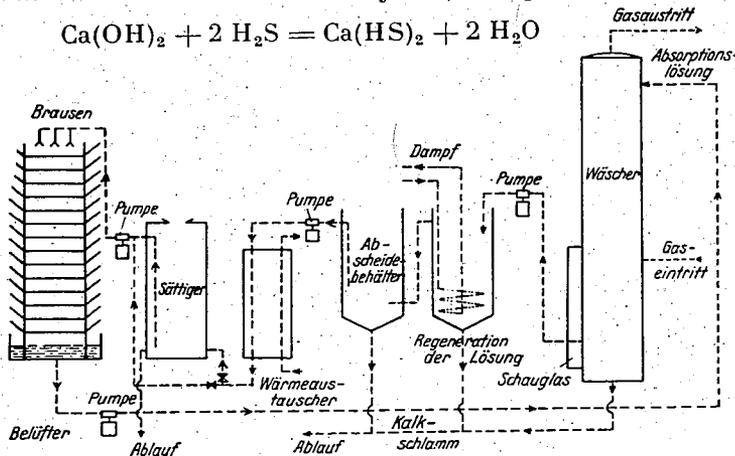
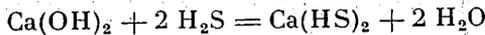


Abb. 21. Schwefelwasserstoff- und Kohlendioxydabsorption nach dem Kalkhydratverfahren.

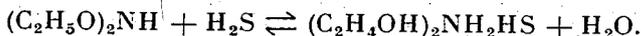
gebildet wird. Die Anwendung des Verfahrens ist daher nur möglich bei einem Anfall von nur wenig Kalziumsulfhydrat und beim Vorhandensein eines genügend großen Vorfluters. Neuerdings ist das Verfahren bei seiner Ausgestaltung durch Schönwald und Ford¹⁾ durch Zusatz eines Alkalisalzes, wie von Chlornatrium, verbessert worden, da in Gegenwart eines Alkalisalzes die Löslichkeit des Kalkhydrates in Wasser wesentlich erhöht wird. Ferner kann die Hydrolyse des Kalziumsulfhydrates im Vorfluter durch sofortiges Behandeln der ausgebrauchten Lösung mit Abdampf und Ableitung der dabei entstehenden Abgase wesentlich

¹⁾ Bureau of Mines, Report of Investigations, R. J. 3178, Juni 1932; G. M. Ford und O. H. Schönwald, A. P. 1930 875.

herabgemindert werden. Der Aufbau einer derartigen Kalkreinigungsanlage Bauart Burrell-Mase Engineering Co. ist vorstehend schematisch wiedergegeben (Abb. 21).

Die Auswaschung des Schwefelwasserstoffs sowie gleichzeitig des Kohlendioxyds erfolgt in einem stehenden Wäscher mit einer gesättigten Kalklösung. Das dabei entstehende Kalziumsulfhydrat ist löslich, das gebildete Kalziumkarbonat fällt als Schlamm an, der sich zum größten Teil bereits im Wäscherboden absetzt und zeitweilig abgezogen wird. Die infolge ihres Kalziumkarbonatgehalts trübe Lösung wird in einem ersten Klärbehälter mit direktem und indirektem Dampf behandelt und dabei das Kalziumsulfhydrat hydrolytisch unter Rückbildung von Kalkhydrat gespalten. In diesem sowie in einem nachfolgenden Klärbehälter scheidet sich das noch restliche suspendierte Kalziumkarbonat ab. Die Lösung wird über eine Pumpe und einen Wärmeaustauscher durch einen Kalksättiger sowie nachfolgend durch einen Belüfter geführt und auf den Wäscher zurückgeleitet.

Bei dem Girdler-Verfahren der Girdler-Corporation¹⁾ werden Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur mittels der wäßrigen Lösung einer organischen Stickstoffbase ausgewaschen, wobei sich das entsprechende Sulfid und Karbonat bilden, worauf beim Erwärmen auf 50° C übersteigende Temperaturen unter Abspaltung des Schwefelwasserstoffs und Kohlendioxyds die freie Base zurückgebildet wird:



Zur Anwendung gelangt ein Gemisch von Di- und Triäthanolamin in 50proz. wäßriger Lösung, in neuester Zeit ist ferner auch die entsprechende Tetraminbase vorgeschlagen worden.

Die physikalischen Eigenschaften des Di- und Triäthanolamins sind folgende:

Zahlentafel 10. Physikalische Eigenschaften von Di- und Triäthanolamin.

	Diäthanolamin	Triäthanolamin
Spezifisches Gewicht bei 15° C	1,10	1,12
Sättigungsdruck bei 25° (Torr)	0,002	0,001
Siedetemperatur ° C	271 (760 Torr)	277 (150 Torr)
Molekulargewicht	105,1	149,2
Spezifische Wärme der 50proz. Lösung bei 25° kcal/kg	0,800	0,787
Kristallisationsbeginn der 50proz. Lösung bei ° C	— 34	— 26
Reaktionswärme bei der Absorption von Kohlendioxyd	363 kcal/kg	350 kcal/kg
Schwefelwasserstoff	284 kcal/kg	222 kcal/kg

¹⁾ Bottoms, Ind. Eng. Chem. **23**, 501 (1931), Gas-Age Record **67**, 909 (1931), A. P. P. 1 783901, 2031632; vgl. ferner A. Thau, GWF **74**, 1150 (1931).

Die Absorption dieser Gase durch die Äthanolamine erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur nahezu quantitativ bis auf einen Restgehalt von $< 0,01\%$. Die Amine als einwertige Basen vermögen dabei im Höchstfall je Mol ein halbes Mol Kohlendioxyd oder Schwefelwasserstoff zu

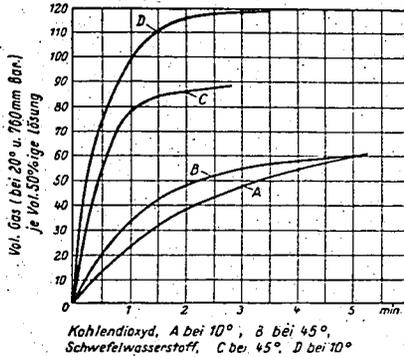


Abb. 22. Absorptionsgeschwindigkeit von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff in einer 50%igen Diäthanolaminlösung bei 10 und 45° C.

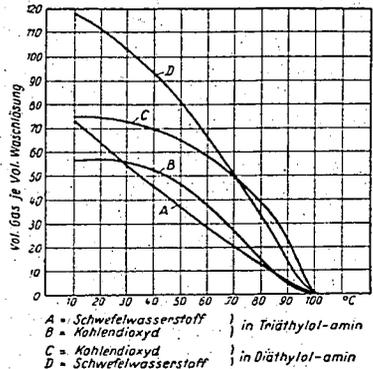


Abb. 23. Absorptionsgleichgewicht zwischen Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff zwischen 0 und 100° C über Äthanolaminlösungen.

binden. Dies entspricht je Volumeneinheit Diäthanolamin einer Absorption von 128 Vol. Gas und je Volumeneinheit Triäthanolamin 90 Vol. Gas. Einzelheiten über die Absorptionsgeschwindigkeit von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff in einer 50proz. Diäthanolaminlösung bei 10 und 45° C sind aus der Abb. 22 sowie über die Gleichgewichte zwischen diesen Gasen und der Absorptionslösung aus der Abb. 23 zu ersehen. Günstig ist bei dem Verfahren die wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Lösung mit Schwefelwasserstoff, da geringe im Gas verbleibende Kohlendioxydmengen nicht schädlich wirken.

Die technische Gestaltung des Girdler-Verfahrens (vgl. Abb. 24) ähnelt in weitgehendem Maße einer normalen Benzolgewinnungsanlage.

Das bei *a* in den Wäscher eintretende Gas wird in diesem

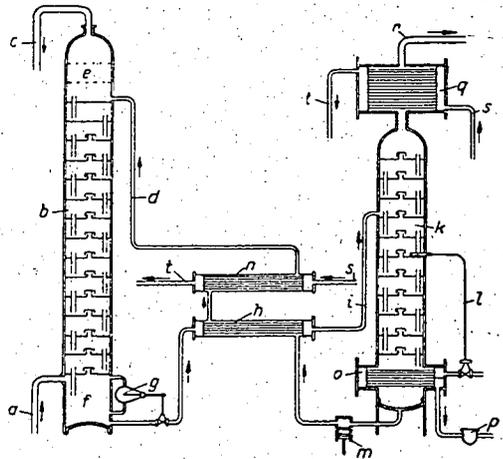


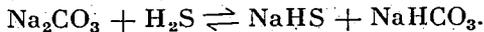
Abb. 24. Schematische Darstellung des Girdler-Verfahrens zur Absorption von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff aus Gasen.

im Gegenstrom mit der bei *d* zugeführten Äthanolaminlösung ausgewaschen und verläßt den Wäscher nach Abtrennung darin enthaltener Flüssigkeitströpfchen in dem Abscheider *e* als Reingas bei *c*. Die verbrauchte Absorptionslösung wird in dem als Tauchtopf ausgestalteten Unterteil des Wäschers gesammelt, in dem mittels des Schwimmerventils *g* stets eine bestimmte Flüssigkeitshöhe eingehalten und gleichzeitig ein Austritt des Gases durch den Flüssigkeitsabfluß mittels eines Syphons vermieden wird. Die verbrauchte Lösung wird in einem Wärmeaustauscher *h* vorgewärmt und fließt über die Leitung *i* in die Abtreibekolonne *k* ein. In dieser wird sie mit durch die Leitung *l* eintretendem Wasserdampf ausgedämpft, bei *o* gesammelt und über die Umlaufpumpe *m*, den Wärmeaustauscher *h* und den Röhrenkühler *n* nach dem Wäscher *b* zurückgeführt. Die in dem Abtreiber *k* freigewordenen Gase werden in dem Röhrenkühler *q* mit Wasserzulauf *s* und -ablauf *t* gekühlt und bei *r* abgeleitet.

Die Auswaschung des Schwefelwasserstoffs und Kohlendioxyds ist um so wirksamer, je niedriger die Temperatur im Wäscher ist, die 25°C nicht übersteigen soll. Die Abspaltung der Gase erfolgt mit genügender Geschwindigkeit mit Spüldampf bei 50—60°C. Waschttemperaturen unterhalb +5°C sind ebenfalls infolge des hohen Anstiegs der Zähigkeit der Aminlösungen zu vermeiden. Die Fertigung der Geräte erfolgt zweckmäßig aus Stahl, Schmiede- oder Gußeisen, Nickel wird ebenfalls nicht angegriffen, in starkem Maße dagegen Kupfer, Zink, Messing oder Aluminium, da das Reaktionsvermögen der Amine dem des Ammoniaks nahezu gleichkommt. Der Verbrauch der Lösung ist sehr niedrig, da diese nicht mit Luft, die zur Oxydation von Schwefelwasserstoff unter Bildung von Thiosulfat führen würde, in Berührung kommt. Der jährliche Verlust an Aminlösung beträgt etwa 50% der umlaufenden Menge.

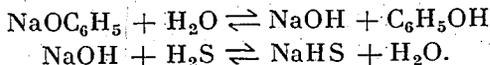
In den Vereinigten Staaten hat sich das Girdler-Verfahren auf zahlreichen Anlagen bewährt. In Deutschland dürfte es infolge der Einfachheit seiner Gestaltung und Durchführung vor allem bei der Reinigung von Schweißgasen Anwendung finden können, wobei das schwefelwasserstoffreiche Abgas zweckmäßig entweder im Clausofen zu Schwefel oxydiert oder nach dem Verfahren der Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M.¹⁾ auf Schwefelsäure aufgearbeitet wird.

Eine weitere Möglichkeit der Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Erdgas ist die Anwendung des auch für die Entschwefelung von Destillationsgasen vorgeschlagenen Seabord-Verfahrens der Koppers Co., Pittsburg. Bei diesem wird das Gas mit einer 1- bis 3proz. Natriumkarbonatlösung ausgewaschen, wobei der Schwefelwasserstoff unter Bildung von Natriumhydrosulfid absorbiert wird:



¹⁾ Chem. Fabrik 8, 415 (1935); DRP. 606235, 607017, 607216, 607751, 610448, 610449, 613677.

Neben dem Schwefelwasserstoff, der bei Anwendung eines Wäschers zu etwa 90% und bei zwei hintereinander geschalteten Wäschern zu 98 bis 99% entfernt wird, absorbiert die Lösung auch etwas Kohlendioxyd unter Bildung von Natriumbikarbonat. Die verbrauchte Lösung wird, ähnlich dem ursprünglichen Petit-Verfahren, durch kräftiges Durchblasen von Luft wieder regeneriert. Durch die Luftfrischung wird ein Teil des Schwefelwasserstoffs oxydiert und bildet unter Alkaliverbrauch in der Lösung Thiosulfat und Thionate. Dieser Verlust ist um so höher, je niedriger der Schwefelwasserstoffgehalt des Rohgases ist und kann bis zu 1 kg Sodaverbrauch je 10 kg absorbiertem Schwefelwasserstoff ansteigen. Durchschnittlich beträgt der Sodaverbrauch jedoch nur 1 kg je 250 kg absorbiertem Schwefelwasserstoff. Häufig stellen sich diesem Verfahren ferner Schwierigkeiten infolge der Verunreinigung der Atmosphäre mit Schwefelwasserstoff entgegen. Wohl das neueste Verfahren zur Schwefelwasserstoffabsorption stellt das Phenolat-Verfahren der Koppers Co., Delaware²⁾ dar, das bei kohlendioxydarmen Gasen Anwendung finden soll. Dieses beruht darauf, daß eine Natriumphenolatlösung infolge ihrer starken Hydrolyse zu freiem Alkali Schwefelwasserstoff begierig absorbiert:



Die verbrauchte Lösung wird durch Erhitzen regeneriert, wobei sich Alkaliphenolat zurückbildet und nahezu reiner Schwefelwasserstoff als Gas abgespalten wird. Apparativ gestaltet sich das Verfahren somit gleich dem von Girdler, der Auswaschungsgrad beträgt bei Anwendung eines einzigen Wäschers bereits 95%, die Kosten des Verfahrens sind etwa gleich denen der anderen.

Eine erste Anlage nach dem Phenolat-Verfahren³⁾ ist in der Erdölraffinerie der Standard Oil Co. in El Segundo in Kalifornien in Betrieb genommen worden. In dieser werden täglich 620 000 m³ Raffineriegas unter einem Druck von 16 at von Schwefelwasserstoff befreit. Das Aufnahmevermögen der Lösung beträgt 10–20 g Schwefelwasserstoff/l Lösung, so daß der erforderliche Umlauf an Absorptionslösung 0,65–1,31/m³ Gas beträgt. Die Entfernung des Schwefelwasserstoffs erfolgt zu 95–99,5 %.

Das gereinigte Erdgas wird zumeist direkt in feuchtem Zustand den Verdichteranlagen und Hochdruckferngasleitungen zugeführt. Der bei der Verdichtung kondensierte Wasserdampf wird dann in Wassertöpfen gesammelt und abgezogen.

In den letzten Jahren sind ferner mehrere Gastrocknungsanlagen für Erdgas aufgestellt worden, die sämtlich auf einer indirekten Kühlung

²⁾ A. P. 2028125.

³⁾ Gas Age-Record 79, 35 (1937).

des Gases unter Ausnützung der Verdampfungswärme des Propan be-
ruhen. Der Aufbau einer derartigen Gastrocknungsanlage ist nachstehend
schematisch wiedergegeben (Abb. 25).

Das entgasolierte Erdgas wird zunächst in zwei Wärmeaustaus-
chern *A* und *B* mit getrocknetem Erdgas vorgekühlt und der dabei

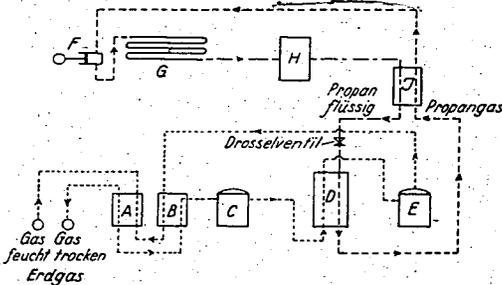


Abb. 25. Trocknung von Erdgas durch indirekte
Kühlung mit Propan.

kondensierte Wasserdampf in
dem Abscheider *C* zurückge-
halten. Anschließend wird das
vorgetrocknete Erdgas in dem
Kühler *D* durch Verdampfen
von Propan auf etwa 0°C ab-
gekühlt, das Wasserkondensat
in *E* abgeschieden und das ge-
trocknete Erdgas nach Durch-
laufen der Wärmeaustauscher
A und *B* der Verdichteranlage
zugeführt. Der Kreislauf des
Propan ist folgender: Das

Propangas wird in dem Verdichter *F* komprimiert, in dem Kühler *G*
verflüssigt und in dem Behälter *H* gesammelt. Von diesem aus fließt
es durch den Wärmeaustauscher *J*, wird in dem Kühler *D* verdampft
und das Propangas wird über den Wärmeaustauscher *J* nach dem Ver-
dichter *F* zurückgeführt.

Zur Verdichtung des Erdgases in die Ferngasleitungen dienen im
allgemeinen doppelt wirkende Kolbenkompressoren mit Leistungsein-
heiten von 300 PS. Die Gesamtleistung der Verdichteranlagen für die
Speisung der nordamerikanischen Ferngasleitungen beträgt etwa
650 000 PS. Als Leitungsmaterial finden jetzt vornehmlich bituminierte
Stahlrohre mit Schweißverbindungen Anwendung, um Gasverluste an
Muffenverbindungen zu vermeiden. Zur Entfernung von Flugstaub,
der etwa 80% Eisenoxyd und 5% Sand enthält, dienen besondere Staub-
abscheider.

b) Abscheidung von Gasolin und von Flüssiggas aus Erdgas.

Zahlreiche Erdgase enthalten, wie oben bereits gezeigt wurde,
mehr oder minder große Anteile an Kohlenwasserstoffdämpfen und
Flüssiggasen. Die Gewinnung derselben begann im wesentlichen erst
nach dem Weltkrieg, seit 1932 werden in den Vereinigten Staaten nahezu
sämtliche Gasolinbestandteile aus dem Gas entfernt, die dadurch ge-
wonnene Menge entspricht 8,6% der gesamten Benzinerzeugung dieses
Landes. Die gleiche Entwicklung beginnt sich nunmehr auch in den
anderen Ländern, in denen Erdgas vorhanden ist, durchzusetzen. So
beträgt z. Z. in Polen die Gasolिंगewinnung ebenfalls bereits ungefähr
80% der möglichen.

Die Abscheidung des Gasolins aus dem Erdgas kann nach vier verschiedenen Verfahren vorgenommen werden:

- a) durch Verdichtung, gegebenenfalls verbunden mit Kühlung,
- b) durch Tiefkühlung,
- c) durch Absorptionsverfahren,
- d) durch Adsorptionsverfahren.

Bei den ersten beiden Verfahrensarten kann nur ein Teil der Gasolindämpfe abgeschieden werden, wenn nicht verhältnismäßig hohe Kosten für Hochdruckverdichtung oder Tiefkühlung aufgewandt werden. Beide Möglichkeiten haben daher auch nur bei Erdgasen mit sehr hohem Gasolingehalt Anwendung gefunden und sind fast überall wieder verlassen worden.

Der Kraftbedarf für die Abscheidung des Gasolins durch Verdichtung oder indirekte Kühlung ist nicht unbeträchtlich. Er ist mit etwa 2—2,5 PSh/kg Gasolin zu beziffern. Er läßt sich jedoch wesentlich erniedrigen durch Auswaschen des Erdgases mit stark gekühltem Benzin, das seinerseits durch Ammoniakverdampfung gekühlt worden ist. Das Prinzip einer derartigen Anlage, die von der Fa.

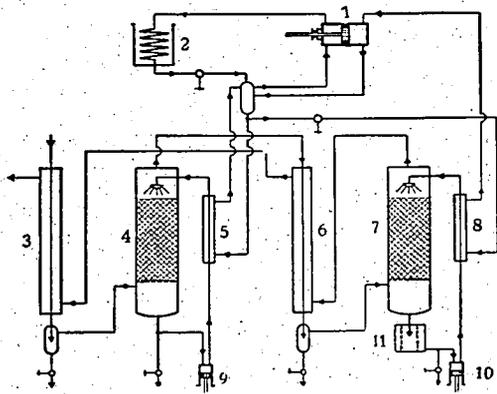


Abb. 26. Schema einer Anlage zur Gewinnung von Benzin aus Erdgas.

- | | | | |
|---|--------------------------------|----|--------------------------------|
| 1 | NH ₃ -Kompressor | 6 | Zweiter Gegenstromkühler |
| 2 | NH ₃ -Verflüssiger | 7 | Berieselungskühler |
| 3 | Erster Gegenstromkühler | 8 | Benzin-NH ₃ -Kühler |
| 4 | Berieselungskühler | 9 | Benzinpumpe |
| 5 | Benzin-NH ₃ -Kühler | 10 | Benzinpumpe |
| | | 11 | Benzinfilter |

Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G.¹⁾ im Jahre 1917 in Galizien errichtet worden ist, zeigt die Abb. 26.

Das Verfahren stellt somit eine Vereinigung von Kühl- und Waschverfahren dar, wobei als Waschflüssigkeit kein fremder Hilfsstoff, sondern das zu gewinnende Produkt selbst dient. Bei dem zweistufig arbeitenden Verfahren wird das in einem Gegenstromkühler 3 vorgekühlte Gas in dem Kühler 4 mit Gasolin von etwa —3 bis —5° C berieselt. In diesem erfolgt sowohl eine Ausscheidung von Wasser als auch von etwa 20—30% der Gasolindämpfe. Das Gas wird in der nachfolgenden zweiten Stufe zunächst weiter gekühlt (Gegenstromkühler 6) und in dem Kühler 7 werden daraufhin die restlichen Gasolindämpfe bei etwa —20° C durch entsprechend tief gekühltes Gasolin ausgewaschen.

¹⁾ F. Pollitzer, Ztschr. ges. Kälteind. 39, 90 (1932).

Die Verdichtung und Verdampfung des Ammoniaks erfolgt ebenfalls, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, in zwei Stufen. Der Kraftverbrauch bei der Anlage ergab sich bei Aufarbeitung eines Erdgases mit $50\text{--}80\text{ g/m}^3$ zu nur etwa $0,4\text{ PSh/kg}$ Gasolin.

In zahlreichen Anlagen bewährt haben sich das ältere Absorptions- und das neuere Adsorptionsverfahren, deren Durchführung der Benzol- bzw. Benzingewinnung aus Steinkohlengas und Schwelgasen sehr ähnlich ist.

Das Absorptionsverfahren beruht auf der Auswaschung der Gasolin-dämpfe unter erhöhtem Druck mit einem Mineralödestillat, zumeist

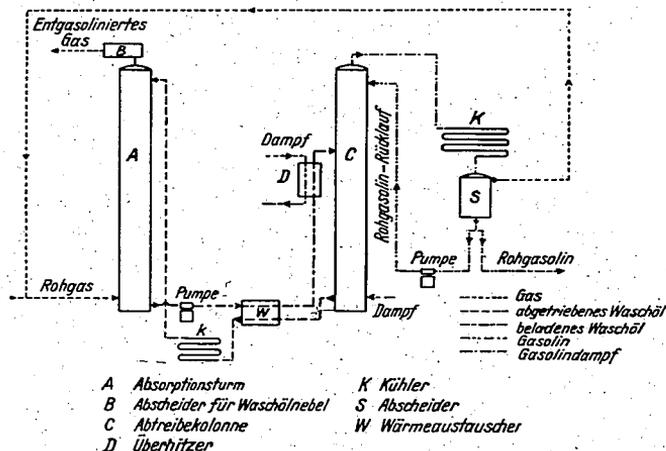


Abb. 27. Gasolingewinnung nach dem Absorptionsverfahren.

Gasöl von mittelhohem Siedebereich und niedriger Viskosität¹⁾. Das Waschöl kann sich dabei so weit mit Gasolin anreichern, bis der Sättigungsdruck des Gasolins aus der Lösung dem Teildruck der Gasolin-dämpfe im Gas gleich ist. Befördert wird die Anreicherung des Gasolins im Öl somit bei einem gleichbleibenden Ausgangsgehalt des Erdgases an Gasolin mit abnehmender Waschttemperatur. Diese findet eine Grenze jedoch in dem gleichzeitigen Anstieg der Viskosität des Waschöls und der Gefahr einer Unterschreitung der Taupunkttemperatur des Gases, da im Waschöl enthaltene Wassertropfen die Auswaschung nachteilig beeinflussen. Die Anreicherung ist ferner gemäß dem Plankschen Gesetz um so höher, je niedriger das durchschnittliche Molekulargewicht des Waschöls ist. Die schematische Anordnung einer Gasolin-Absorptionsanlage ist in Abb. 27 wiedergegeben.

¹⁾ Vgl. hierzu Standard Oil Co. of California, A.P. 1915 781.

Das »nasse«, zumeist unter erhöhtem Druck stehende Erdgas wird in einem Hochleistungsabsorber *A* mit abgetriebenem Waschöl ausgewaschen, worauf das entgasolierte Gas nach Befreiung von mitgerissenen Ölnebelteilchen die Anlage wieder verläßt. Das je nach der Zusammensetzung des Gases mit 3—10% Gasolin beladene angereicherte Waschöl wird nach Passieren eines Wärmeaustauschers *W* und eines Überhitzers *D* unter Entspannung in der Mitte einer Abtreibekolonne *C* eingeleitet, in der von unten ferner Dampf eingeblasen wird. In den Oberteil der Kolonne wird ferner ein Teil des Rohgasolins zurückgeführt. Der Gasolindampf wird in einem Kühler *K* kondensiert und das Gasolin in dem Abscheider *S* von gleichzeitig mitgelösten und wieder desorbierten gasförmigen Kohlenwasserstoffen abgetrennt, die in den Absorber *A* zurückgeführt werden. Das abgetriebene Waschöl beginnt nach Kühlung in dem Wärmeaustauscher *W* und dem Kühler *K* seinen Kreislauf von neuem. Das Gasolin wurde früher zumeist dem Topbenzin oder Krackbenzin zugemischt, in den letzten Jahren dient es immer mehr als Flugzeugmotorenbenzin. Das Rohgasolin enthält ferner wechselnde Mengen, und zwar bis zu 50% Propan und Butan gelöst, die allmählich aus dem Gasolin verdampfen. Um derartige Verluste zu vermeiden, wird das Rohgasolin stabilisiert, d. h. durch nochmalige Verdampfung und Kühlung der größte Teil seines Propan- und Butangehaltes entfernt. Das Prinzip einer derartigen Anlage zeigt Abb. 28.

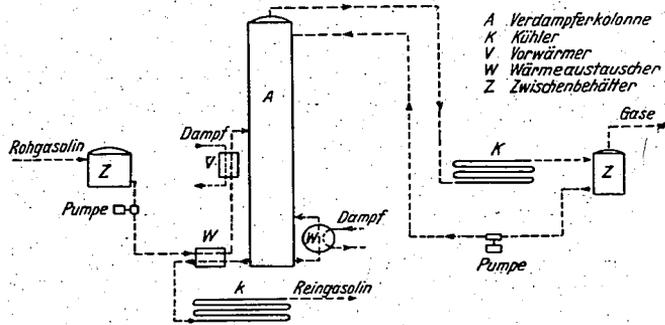


Abb. 28. Anlage zur Stabilisierung von Rohgasolin.

Das Rohgasolin wird nach Vorwärmung in einem Wärmeaustauscher und Vorwärmer in einer Kolonne *A* entgast. Der größte Teil des Gasolins bleibt flüssig, ein Teil jedoch wird mit den freigewordenen gasförmigen Kohlenwasserstoffen als Dampf weggeführt. Diese werden in einem Kühler *K* kondensiert, in einem Zwischenbehälter *Z* von den Gasen abgetrennt und zwecks nochmaliger Reinigung in die Kolonne zurückgeführt. Auf diese Weise kann der Gehalt des Gasolins an Propan und Butan auf weniger als 3% herabgemindert werden. Aus den Abgasen wird nach-

Durch die ausgedämpfte heiße Kohlenfüllung wird im Kreislauf ein durch Berieselung mit Frischwasser getrockneter und daraufhin erhitzter Gasstrom durchgeführt, gleichzeitig Frischwasser durch die Rohrschlange geleitet und die Kohle somit gekühlt und getrocknet. Die indirekte Wasserkühlung wird während der Adsorption beibehalten, um ein Erwärmen der Kohle infolge der freiwerdenden Adsorptionswärme zu vermeiden.

Wesentlich bei dem Aktivkohleverfahren der Lurgi G. m. b. H., Frankfurt, ist die Unabhängigkeit der Höhe der Beladung von dem Gasolin Gehalt des Erdgases. Es können mit gleicher Wirtschaftlichkeit der Anlage Gase mit 10—300 g Gasolin/m³ aufgearbeitet werden. Der Dampfverbrauch derartiger Anlagen beträgt nur etwa 2—3 kg Dampf/kg Gasolin und ist somit noch niedriger als bei dem Absorptionsverfahren (3,5—4,5 kg/kg Gasolin). Die Anlagen werden für eine arbeitstägliche Leistung von 500—15000 kg/Tag errichtet, zum Teil sind sie auch beweglich gestaltet. Die Betriebskosten sind außerordentlich niedrig, da die laufenden Aufwendungen nur im Dampfverbrauch, der Bedienung (1—2 Mann je Schicht) und dem Kraftverbrauch für das Umpumpen des Kühlwassers und das Durchblasen des Gases zur Kohletrocknung bestehen; sie betragen etwa 1,5 Pf./kg Gasolin.

c) Zersetzung von Erdgas oder Krackgas zwecks Herabminderung des Heizwertes.

Für die Verwendung von reinem Erdgas oder bei dessen Zumischung zu Kohlen gas als Stadtgas wird das Erdgas zuweilen zunächst gekrackt, um seinen Heizwert herabzusetzen. Hierbei werden in Amerika zwei verschiedene Verfahren ausgeübt.

Bei dem Dayton-Verfahren wird das Erd- oder Krackgas mit vorgewärmter Luft gemischt und durch glühende Retorten geleitet, in denen unvollkommene Verbrennung zu einem Gas etwa der nachfolgenden Zusammensetzung 1,7% CO₂, 9,7% sKW, 0,3% O₂, 10,0% CO, 9,1% H₂, 23,2% CH₄, 45,8% N₂, Ho = 4000 kcal/m³, spez. Gewicht 0,813 stattfindet. Je nach der Temperatur der Retorten kann der Heizwert auf 2700—4500 kcal/m³ eingestellt werden. Durch Drosselung der Luftbeimischung lassen sich aber auch höhere Heizwerte erzielen.

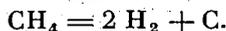
Bei einem zweiten, ebenfalls angewendeten Verfahren wird in Wassergasgeneratoren das Erd- oder Krackgas zusammen mit dem Dampf eingeblasen und dabei eine weitgehende Spaltung desselben zu Wasserstoff erzielt. Dieses konvertierte Gas enthält durchschnittlich 3% CO₂, 17% CO, 60% H₂, 17% CH₄ und 3% N₂ (spez. Gewicht 0,38) und kann daraufhin mit unzersetztem Ausgangsgas zu einem Mischgas eingestellt werden, das in seinen sämtlichen Eigenschaften dem Stadtgas nahezu gleich ist.

Methan-Wasserstoffgemische, die sich durch eine hohe Verbrennungsdichte auszeichnen und daher bei zahlreichen industriellen Feuerungen angewendet werden, erhält man aus Erdgas auch durch eine teilweise rein thermische Zersetzung desselben. Zu diesem Zweck wendet man Generatoren ähnlich wie für die Ölgaserzeugung (vgl. S. 107) an, die zunächst je nach dem erstrebten Zersetzungsgrad mit einem Erdgas-Luftgemisch auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt werden. Bei dem anschließenden Durchleiten des Erdgases findet eine teilweise Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe zu Wasserstoff und Kohlenstoff statt, der bei der nachfolgenden Blaseperiode wieder mitverbrannt wird.

Die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe erfolgt um so leichter, je höher deren Molekulargewicht ist. So beginnt Äthan, das neben Methan in zahlreichen Erdgasen in beträchtlichem Maße enthalten ist, bereits bei 600° merklich gemäß der Gleichung



zu zerfallen. Die Zersetzung des Methans beginnt daraufhin bei etwa 700°:



Die Regelung der Höhe des Methanzerfalles erfolgt zum Teil durch die Einstellung einer bestimmten Kracktemperatur (durchschnittlich 750—800°), ferner durch Veränderung der Verweilzeit des Gases im Generator. Die Zusammensetzung des gekrackten (»reformed«) Erdgases ist etwa folgende: 35—50% H₂, 35—50% CH₄, 1—3% CO₂, 4—10% CO und als Rest N₂.

Für die Wärmebilanz bei der Anlage von Santa Barbara der South Counties Gas Co. für die Krackung von Erdgas wurden von F. A. Hough und T. R. McLaughlin¹⁾ folgende Werte ermittelt:

Zahlentafel 11. Wärmebilanz einer Anlage zur Krackung von Erdgas.

	kcal/1000 m ³ gekracktes Gas	%
Zugeführte Wärme:		
Wärmeinhalt des Gases für die Krackung	6 085 000	85,10
Wärmeinhalt des Gases für das Aufheizen des Generators	1 065 000	14,90
insgesamt	7 150 000	100,00
Abgeführte Wärme:		
Latenter Wärmeinhalt des gekrackten (»reformed«) Gases	4 880 000	68,40
Latenter Wärmeinhalt des abgeschiedenen Kohlenstoffs	468 000	6,55
Fühlbarer Wärmeinhalt des Kohlenstoffs	13 600	0,19
Fühlbarer Wärmeinhalt des gekrackten Gases	810 000	11,32
Fühlbarer Wärmeinhalt der Abgase	415 000	5,81
Sonstige Wärmeverluste	563 400	7,73
insgesamt	7 150 000	100,00

¹⁾ Proc. P. C. G. A. 1925.

Wärmeaufwand für die Beheizung des Generators.

	kcal/1000 m ³ gecracktes Gas	%
Wärmeinhalt des Heizgases	1 065 000	
Wärmeinhalt des abgeschiedenen Kohlenstoffs	726 000	
gesamte zugeführte Wärme	1 791 000	100,00
Fühlbarer Wärmeinhalt des gecrackten Gases	810 000	45,10
Wärmeverbrauch für die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe	317 000	17,70
Fühlbarer Wärmeinhalt der Abgase	415 000	23,20
Fühlbarer Wärmeinhalt des Kohlenstoffs	13 600	0,75
Sonstige Wärmeverluste	235 400	13,25
insgesamt	1 791 000	100,00

2. Klärgas.

Sämtliche gewerblichen, Haushalts- und Fabrikabwässer enthalten zahlreiche Verunreinigungen, vor allem organischer Art. Die Reinigung derselben kann entweder auf mechanischem, chemischem oder biologischem Wege erfolgen, zumeist werden jedoch zum mindesten zwei derselben gemeinsam angewendet. Die chemischen Reinigungsverfahren sind allgemein ziemlich in den Hintergrund gedrängt worden. Heute werden zumeist mechanische Reinigungsverfahren, oft in Verbindung mit biologischen Methoden, durchgeführt. Während bei der mechanischen Abwasserreinigung nur eine Abscheidung der festen Verunreinigungen beabsichtigt ist, werden bei der biologischen Reinigung neben den organischen Schwebestoffen auch die gelösten organischen Stoffe durch Fäulnisfrei abgebaut, so daß das Wasser praktisch vollkommen fäulnisfrei wird. Die mechanische Reinigung dient dazu, aus den Abwässern Sink- und Sperrstoffe sowie Fette durch geeignete Maßnahmen auszuschneiden. Hierzu dienen entsprechende Abfangvorrichtungen, mittels deren 15—20% der ungelösten Verunreinigungen entfernt werden können. Die Abscheidung der Sinkstoffe erfolgt anschließend zumeist in Absatzbecken, vor allem in Emscherbrunnen, in denen es gelingt, 80% des Feinschlammes zurückzuhalten, deren erster im Jahre 1906 von Imhoff¹⁾ von der Emschergenossenschaft in Recklinghausen erbaut wurde.

Für den dabei erhaltenen Schlamm bestehen verschiedene Verwertungsmöglichkeiten. Der mehrfach gemachte Vorschlag, dem Schlamm nach Vortrocknung mit Dampf den Fettgehalt zu entziehen, ist nirgends ein bleibender Erfolg beschieden gewesen. Häufig wird auch versucht, ihn an die Landwirtschaft als Dünger abzugeben oder nach Abtrocknung bis auf etwa 70% Wassergehalt zu verfeuern.

¹⁾ Mitt. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung 1906, Heft 7, 157 Seiten.

Eine große Bedeutung infolge ihrer Wirtschaftlichkeit hat für die Abwasserschlammabeseitigung die Schlammfäulung erfahren. Bei dieser wird das den Feinschlamm enthaltende Abwasser auf biologischem Wege ohne Geruchsbelästigung für die Anwohner unter Wasser bei Ausschluß von Luft ausgefäult und aus dem Abwasser kann als wertvolles Erzeugnis Klärgas von hohem Methangehalt erhalten werden. Für eine Einwohnerzahl von je etwa 10000 ist ein Emscherbrunnen zu rechnen. Die Gasgewinnung erfordert, den Faulraum durch eine unter Wasser liegende gasundurchlässige Decke abzudecken, damit sich kein Schwimmschlamm bilden kann. Die Schwimmschlammbildung wird andererseits durch einen überdurchschnittlichen Öl- und Fettgehalt des Abwassers begünstigt, so daß dieser zuvor zweckmäßig mittels eines Ölfängers zurückgehalten wird.

Eine bewährte Ausführungsform für Ölfänger, die vom Ruhrverband in Essen-Rellinghausen entwickelt worden ist, zeigt die nebenstehende Abb. 30. Bei diesem Ölfänger wird das Abwasser durch in der Mitte von unten

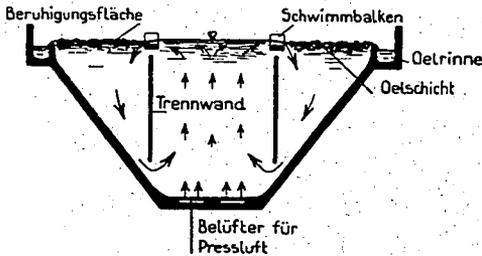


Abb. 30. Ölfänger auf der Kläranlage Essen-Rellinghausen des Ruhrverbandes.

zugeführte Preßluft zwischen zwei Trennwänden in eine senkrecht aufsteigende Bewegung versetzt, das Wasser fließt außerhalb derselben zurück, während sich die Fett- und Öltröpfchen auf einer Beruhigungsfläche sammeln und nach einer etwas tiefer angeordneten

Öltrinne abfließen. Das Auffangen des Gases kann auf verschiedene Weise durchgeführt werden, entweder mit schwimmenden oder mit fest angeordneten Gasfangdecken. Die ersteren haben den Vorteil, stets dicht auf der Wasseroberfläche aufzuliegen, so daß eine Vermischung des Gases mit Luft ausgeschlossen ist. Andererseits können bei dieser Bauart Undichtigkeiten, die zu Gasverlusten führen, nicht erkannt werden. Aus dem letzteren Grund haben sie in Deutschland bisher kaum Anwendung gefunden. In der nachfolgenden Abb. 31 nach F. Fries¹⁾ sind je eine ältere und neuere Ausführungsform für Emscherbrunnen mit fest angeordneten Gasfängern wiedergegeben, die für 10000 Einwohner mit einer täglichen Abwassermenge von 100 l je Kopf ausreichend sind. Der wesentlichste Unterschied zwischen den beiden Bauarten ist die Verminderung der Zahl der Gasfänger von sechs auf einen einzigen und die Aufhebung der Unterteilung der Faulräume. Um jedoch eine gleichmäßige Verteilung des Schlammes im gesamten Faul-

¹⁾ Gesundh.-Ing. 18, Nr. 36 und 37 (1928).

raum und damit eine gute Ausnützung desselben zu erzielen, muß von Zeit zu Zeit die Strömungsrichtung des Abwassers umgekehrt werden.

Je 1000 l Abwasser werden in den Emscherbrunnen 990 l entschlammtes und biologisch gereinigtes Abwasser erhalten, das dem Vorfluter, Rieselfeldern oder Kanälen zugeleitet wird, während etwa 10 l frischer Schlamm anfallen, der entweder direkt auf den Schlammplatz gepumpt oder in besonderen Faulräumen ausgefault wird. Die reinen Haushaltabwässer enthalten nach Langhein¹⁾ im Durchschnitt je Kopf

der Bevölkerung und Tag etwa 150 g Trockensubstanz. Diese besteht aus 70 g ungelösten Schwebstoffen, von denen 14 g mineralischer und 56 g organischer Zusammensetzung sind, ferner 80 g gelöste Stoffe, und zwar 50 g anorganischer, 11 g kristalloider organischer und 19 g kolloider organischer Art. Durch eine rein mechanische Reinigung mit einem Wirkungsgrad von 70% werden davon nur die 14 g anorganischen und 36 g (72%) der organischen Schwebstoffe entfernt; durch eine biologische Reinigung dagegen die Schwebstoffe vollkommen und von den gelösten Verunreinigungen die kolloiden ebenfalls vollständig sowie die kristalloiden bis auf einen Restgehalt von 5 g, so daß im wesentlichen nur die mineralischen gelösten Verunreinigungen im Abwasser enthalten bleiben, die keine Schädigungen mehr hervorrufen können. Dieses Abwasser ist ferner praktisch vollkommen fäulnisfrei und geruchlos. Sein Permanganatverbrauch beträgt nur noch etwa 20—30% des ursprünglichen, bezogen auf filtriertes Abwasser.

Die biologische Abwasseraufarbeitung ist nicht beschränkt geblieben auf die Klärung des rohen Abwassers, sondern sie kann auch in der Form einer Schlammfäulung in getrennten Schlammräumen durchgeführt werden. Da der Schlamm jedoch nur sehr langsam vergärt, ist dessen Wasserstoffionenkonzentration und Temperatur genau zu über-

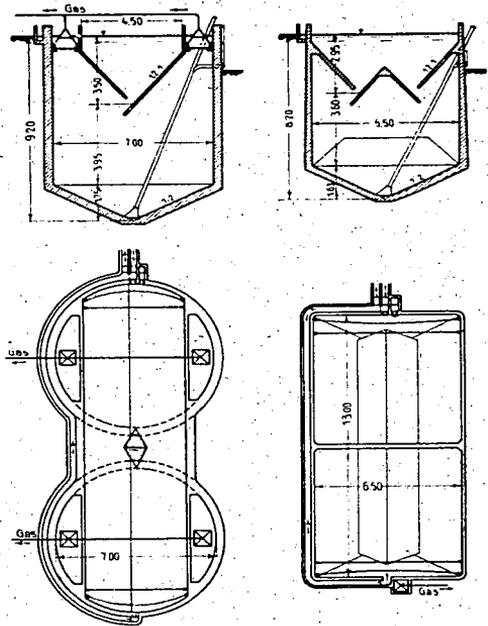


Abb. 31. Ältere und neuere Bauform von Emscherbrunnen für 10000 Einwohner mit einer täglichen Abwassermenge von 100 l je Kopf der Bevölkerung.

¹⁾ Zeitschr. VDI. 78, 763 (1934).

wachen und der Schlamm muß gut mit reifem ausgefaultem Schlamm vermischet sein, um an Raum zu sparen. Die Entwicklung geht jetzt daher zum Teil dahin, die Emscherbrunnen durch eine Unterteilung des Verfahrens zu entlasten. In den Brunnen wird das Abwasser weiterhin ausgefault, aus diesen jedoch ein vorgefaulter wasserarmer Schlamm, der sich auf dem Boden abgesetzt hat, abgezogen und in einem Nachfaulraum getrennt ausgefault, wie dies die Abb. 32 zeigt, die den schematischen Aufbau der Anlage Essen-Frohnhausen der Emscherge nossen-

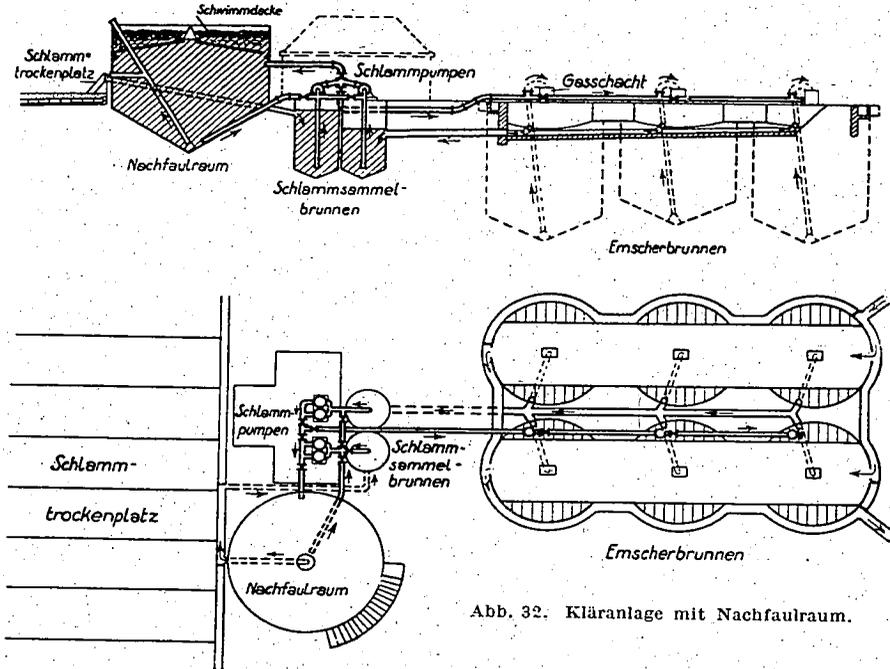


Abb. 32. Kläranlage mit Nachfaulraum.

schaft darstellt. Um das Reifen des Schlammes zu begünstigen, wird der Schlamm aus den Emscherbrunnen in einem Schlamm-sammel-becken mit ausgefaultem Schlamm aus dem Nachfaulraum vermischet¹⁾ und erst dann in den letzteren übergeführt.

Der ausgefaulte Schlamm wird daraufhin auf einem Trockenplatz abgetrocknet. In seiner Dungkraft kommt ausgefaulter getrockneter Abwasserschamm dem Stallmist etwa gleich. Sein Gehalt an Bodenbakterien und Humusstoffen ist sehr hoch, sein Stickstoff ist in einer aufgeschlossenen, für die Pflanzen leicht assimilierbaren Form enthalten,

¹⁾ Imhoff und Blunk, DRP. 275498, 377802; Förster DRP. 306601.

seine Struktur wirkt für den Erdboden auflockernd. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber dem phosphorsäurefreien Stallmist ist sein Gehalt an Phosphorsäure, der sich zu dem des Stickstoffs wie 1:2 verhält. Der Trockenschlamm wird daher zweckmäßig an benachbarte landwirtschaftliche Betriebe gegen eine geringe Vergütung abgegeben.

Neben der biologischen Reinigung des Abwassers in Emscherbrunnen beginnt in den letzten Jahren immer mehr das Belebtschlammverfahren¹⁾ in die Abwassertechnik einzudringen. Bei diesem Verfahren wird das Abwasser zunächst in Belüftungsbecken kräftig mit Frischluft in feinverteiltem Zustand durchgegast, wodurch sich im Verlauf von 5—8 Stunden der ausgeflockte und leicht absetzbare Belebtschlamm bildet. Dieser wird in Nachklärbecken innerhalb 1—2 Stunden abgeschieden. Die Leistung der Luftgebläse soll etwa dem einer acht- bis zehnfachen Belüftung entsprechen. Das Klarwasser braucht nicht mehr weiter gereinigt zu werden, sondern kann nach dem Vorfluter abgelassen werden, während der abgesetzte Schlamm unter gleichzeitiger Gewinnung von Klärgas ausgefaut wird. Die Krafterzeugung für die Pumpen erfolgt allgemein mit Klärgas in Gasmaschinen, wobei das aufgewärmte Kühlwasser derselben zwecks Beschleunigung des Faulvorganges nach den Faulräumen geleitet wird²⁾.

Die künstliche Erwärmung der Faulräume hat in den letzten Jahren weitgehenden Eingang in die Praxis gefunden, da die Einhaltung nicht zu niedriger Temperaturen, möglichst von 15—25°C, von großer Bedeutung für die Geschwindigkeit des Faulvorganges, d. h. der Bakterientätigkeit ist. Die künstliche Erwärmung der Faulräume ist andererseits um so einfacher und billiger, je konzentrierter der Schlamm ist, d. h. je weniger Wasser miterwärmt werden muß. In den geheizten Faulräumen wird daher möglichst wasserarmer Schlamm, am besten solcher, dem durch eine Vorfaulung bereits ein Teil des Wassergehaltes entzogen ist, verarbeitet. Dies ist ein weiterer Grund dafür, die Abwasserschlammfaulung in zwei Stufen durchzuführen.

Die Geschwindigkeit der bakteriellen Schlammfaulung wird ferner beeinflusst von der Wasserstoffionenkonzentration der Schlammsuspension. Unter günstigen Verhältnissen soll diese einen Wert von $p_H = 7$ besitzen, also neutral sein. Im Verlauf der Faulung fällt sie jedoch häufig ab, wodurch die Faulung gehemmt wird. Dies tritt vor allem bei einer zu niedrigen Faultemperatur ein, so daß die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration eine einfache Betriebsmethode zur Überwachung des Faulvorganges darstellt. Die Einarbeitung von saurem Schlamm kann daher auch durch Zugabe von Kalk befördert werden.

Die durch die Abwasserfaulung gewinnbare Gasmenge beträgt etwa 0,01—0,18 m³ Klärgas je Tag und Kopf der Bevölkerung, so daß

¹⁾ Imhoff, DRP. 426 429.

²⁾ Imhoff und Blunk, DRP. 376 697.

nach diesem Verfahren bis etwa 5—8% der gesamten Stadtgaserzeugung gedeckt werden können.

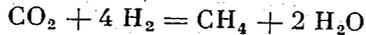
Das Klärgas besteht im wesentlichen aus Methan, ferner enthält es stets Kohlendioxyd und Stickstoff. Wasserstoff und Schwefelwasserstoff stellen Begleitgase dar, die in größerem Maße nur bei einer unsachgemäßen Führung der Kläranlage entstehen. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Klärgases beträgt nach Sierp¹⁾:

Zahlentafel 12. Durchschnittliche Zusammensetzung von Klärgas.

	Rohgas eines einzelnen Brunnen	Mischgas aus mehreren Brunnen	Gereinigtes Gas
Methan	65—95%	75—85%	90—98%
Kohlendioxyd	5—35%	10—20%	0—2%
Stickstoff	0—5%	0—5%	0—8%
Wasserstoff	0—8%	0%	0%
Schwefelwasserstoff	0,1—1%	0—0,5%	0%

Heizwert des Gases 7500—8000 kcal/m³.

Während der Ausfäulung ändert sich der Gehalt des Klärgases an den einzelnen Inhaltsstoffen sehr wesentlich. So nimmt der Methan-gehalt mit fortschreitender Fäulung laufend ab, der des Kohlendioxyds dagegen zu. Methan wird dabei jedoch nur zum Teil durch direkte Methangärung erzeugt, ein Teil kann sich nach Untersuchungen von Söhngens²⁾ ferner aus Kohlendioxyd und Wasserstoff bakteriell gemäß der Formel



bilden.

Der Stickstoff wird aus den organischen Abwasserstoffen, vor allem aus Eiweißstoffen durch die Einwirkung proteolytischer Fermente abgepalten. Deren Zersetzung erfolgt sehr schnell, so daß der Stickstoffgehalt im Verlauf der Gärung schnell von etwa 20% auf 0% abfällt.

Wasserstoff bildet sich nur bei frisch sich einarbeitenden Brunnen, bei denen das Gas bis zu 50% Wasserstoff enthalten kann. Sobald sich jedoch genügend Methanbakterien gebildet haben, geht er nahezu auf Null zurück, so daß er bei gut eingearbeiteten Anlagen nicht entsteht.

Schwefelwasserstoff wird zumeist nur bei stark sulfathaltigen Abwässern durch Reduktion von SO₄-Ionen gebildet. Wenn deren Gehalt dagegen in normalen Grenzen liegt, soll der Schwefelwasserstoffgehalt 0,10% nicht überschreiten. Eine weitere Möglichkeit für das Auftreten von Schwefelwasserstoff ist eine saure Reaktion des Abwassers, wodurch Schwefelwasserstoff aus Eisensulfid freigemacht wird. Dies tritt vor

¹⁾ Gas- und Wasserfach 68, 772 (1925).

²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 29, 238 (1910).

allem bei einem zu starken Schlammablaß oder durch Zugabe von zuviel Frischwasser bei der Spülung ein.

Die Anlage getrennter Schlammfaulräume hat in den letzten Jahren besonders mit Rücksicht auf die Gasgewinnung erhöhte Bedeutung gewonnen. Es wird daher nachstehend ein Überblick über verschiedene derartige Anlagen gegeben¹⁾:

Getrennter Schlammfaulraum der DORR-G. m. b. H., Berlin in Ahlen (Westfalen). 900 m³ Inhalt.

I. Berechnungsunterlagen.

Einwohnerzahl: 30000.

Trockenwetterabfluß: 2400 m³/Tag häusliches Abwasser, 520 m³/Tag Abwasser von Eisenbeizereien und Emaillierwerken.

Regenwetterabfluß: 350 l/s.

Abwasserbehandlung: mechanische Klärung in quadratischem Dörr-Klärbecken von 13 m Seitenlänge und Ausfäulung des Schlammes im Dörr-Faulraum von 12 m Dmr.

Schlammfall:

1. aus häuslichem Abwasser		
0,9 l/Einwohner mit 95% Wasser	=	27 m ³ /Tag
2. aus industriellem Abwasser		
12 l/m ³ mit 95% Wasser	=	6 »
		33 m ³ /Tag
insgesamt		

mit 1650 kg Gesamtfestschubstanz, enthaltend
1000 kg organische Stoffe
und 650 kg mineralische Stoffe.

— Mit Rücksicht auf den hohen Gehalt an Eisensalzen, die den Faulprozeß verzögernd beeinflussen, wurden 0,9 m³ Faulrauminhalt je kg zu behandelnder organischer Festschubstanz bei einer Temperatur von 25° C gewählt.

II. Kosten der Anlage ohne Rechen und Sandfang RM. 130000. Die Baukosten, die etwa RM. 90000,— betragen, sind durch die außergewöhnlich schlechten Untergrundverhältnisse höher als normal. Die Kosten des Faulraums betragen minimal für

Bauarbeiten	RM. 19000,—
Faulraumapparatur	» 6000,—
Heizungsanlage	» 4000,—

III. Beschreibung des Betriebes. Der Rechen wird von Hand gereinigt und das zurückgehaltene Rechengut kompostiert.

¹⁾ Techn. Gemeindeblatt 39, 287 (1936).

Der Sandfang wird von Hand gereinigt und der Sand abgefahren.

Der DORR-Ausräumer läuft 6—8 h am Tage und fördert während dieser Zeit den abgesetzten Schlamm zum mittleren Austragssumpf (Kraftverbrauch 0,5 kW/Betriebsstunde).

Die Schlammförderung geschieht mit einer Dorcco-Tauchkolbenpumpe, dreimal am Tage wird während $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ h gepumpt (Kraftverbrauch 2 kW/Betriebsstunde).

Das im Schlammfaulraum eingebaute DORR-Heizschlangenrührwerk wird 4—8 h am Tage betrieben, wobei eine genügende Mischung und Zerstörung der Schwimmdecke erzielt wird. Kraftverbrauch 0,5 kW/Betriebsstunde.

Die Schlamm-trockenbeete werden mit Hand ausgeräumt. Der ausgefaulte und getrocknete Schlamm wird an die Landwirtschaft abgegeben.

Die Heizungsanlage mit einem Merkaptan-Apparat wird mit dem im Faulraum gewonnenen Faulgas betrieben und ist als Schwergewichtsheizung ausgebildet.

Vorlauftemperatur	60—70° C
Rücklauftemperatur	30—35° C
Temperaturgefälle	25—35° C
Umgewälzte Wassermenge	1,5 m ³ /h

Die Heizungsanlage besteht aus dem kombinierten Kondensstropf mit Gasdruckregler und Explosionschutz, dem Gasmesser, dem Gliederkessel für Methangasbeheizung für 50 000 kcal/h, dem Wassermengemesser, den Thermometern für Vor- und Rücklauf und einer Vilo-Pumpe, die beim Anheizen des Kessels kurze Zeit in Betrieb ist. Außerdem sind an den erforderlichen Stellen noch Flammenrückschlagsicherungen in die Gasleitung eingebaut.

IV. Gas- und Schlammausbeute. Gegenwärtig sind 4000 bis 5000 Einwohner an die Kläranlage angeschlossen.

Schlammfall 10—12 m³/Tag gegenwärtig mit 95% Wasser = 500—600 kg/24 h, enthaltend 275—330 kg organische Stoffe und 225—270 kg mineralische Stoffe.

Ausgefaulter Schlamm 2,3—2,7 m³/24 h mit 85% Wasser = 390 bis 460 kg/24 h, enthaltend 125—150 kg/24 h organische Stoffe und 265—310 kg/24 h mineralische Stoffe.

Beim Ausfaulvorgang wird also die Frischschlammmenge um 87% und die organische Festsubstanz um 55% vermindert.

Mittlerer Gasanfall 250 m³/24 h, entsprechend 0,9 m³ je kg eingetragener organischer Festsubstanz oder 1,65 m³ je kg abgebauter organischer Festsubstanz.

V. Ausgeführte Anlagen in Deutschland: Essen-Rellinghausen, Witten und Ahlen. Die letztere wurde im August 1934 in Betrieb genommen. Im Auslande ist ebenfalls eine größere Anzahl von Anlagen ausgeführt.

Getrennte Schlammfaulräume für mittlere und größere Städte der Kremer-Klärgesellschaft m. b. H., Berlin¹⁾.

Im Laufe der Jahre sind in über 35 Städten Kremer-Kläranlagen mit getrennten Schlammfaulräumen erbaut worden. Von den in letzter Zeit ausgeführten Anlagen sind beispielsweise zu nennen:

Hettstedt	12000	Einwohner, erbaut	1934
Zeulenroda	17000	»	1929
Paderborn	35000	»	1933
Schweidnitz	40000	»	1926/27

Die Faulräume werden in runder, geschlossener Form hergestellt, und zwar dergestalt, daß sich die Vorfaulkammer oben befindet, während die Ausfaulkammer unten angeordnet ist. Die Einleitung des Rohschlammes erfolgt in der Vorfaulkammer. Das elektromotorisch angetriebene Rührwerk besitzt drei Flügelpaare, von denen das oberste zur Zertrümmerung der Schwimmdecke, das mittlere zum Transport des angefaulten Schlammes in die Nachfaulkammer und das unterste Flügelpaar zur Steigerung des Schlammkreislaufes dient. Der sich in dem unteren Raum bildende Schwimmschlamm wird von dem untersten Rührwerk ergriffen und entgast, so daß er durch die freie Öffnung der Rührdecke steigen und nach Bearbeitung durch die anderen Rührflügelpaare wieder zum Absinken gebracht wird. Der Schlamm wird also zur Beschleunigung der Durchfaulung in einen Kreislauf versetzt, wobei andererseits der untere Sohlenschlamm vollkommen in Ruhe bleibt. Das Ablassen des ausgefaulten Schlammes erfolgt durch Wasserüberdruck. Durch die Unterteilung des Faulraumes wird die vorzeitige Entnahme von nicht durchgefaultem Schlamm vermieden.

In die Zwischendecke wird ein spiralförmiges Rohrsystem zur Beheizung eingebaut. Auf diese Weise wird die ganze Zwischendecke beheizt, so daß sich eine sehr große Oberfläche für die Übertragung der Wärme ergibt. Die Heizrohre selbst werden in beweglicher Form in die Zwischendecke eingesetzt, so daß eine Korrosion nicht möglich ist. Die Gasgewinnung erfolgt in der üblichen Weise durch besondere Gasfanglöcken.

I. Berechnungsgrundlagen für Schlammfaulräume: Nach praktischen Erfahrungen ist eine bewährte Grundzahl für die Raumgröße 30 l/Kopf, ansteigend bis 60 l/Kopf bei kleinen Anlagen. Diese Grundzahl ist nur für häusliche Abwasser gültig.

¹⁾ Techn. Gemeindeblatt 40, 7 (1937).

II. Schlammgasausbeute: Die Schlammgasausbeute richtet sich nach dem Gehalt der organischen Bestandteile im Schlamm; sie beträgt ohne Beheizung des Schlammfaulraumes 8—14 l/Kopf der angeschlossenen Einwohner, bei Beheizung bis zu 25 l Gas pro Kopf.

III. Baukosten: Die Baukosten der zweistufigen Schlammfaulräume in flacher Bauweise betragen rd. RM. 30,— bis 40,— je m³ nutzbarem Inhalt; die Baukosten der runden Schlammfaulräume mit Beheizung und Rührwerk rd. RM. 20,— bis 30,— je m³ nutzbarem Raum. Demnach sind die Baukosten der flachen Schlammfaulräume infolge ihrer rechteckigen mehrkammerigen Form rd. 50% höher, jedoch die Betriebskosten geringer, da keine Schlammrührwerke infolge der größeren Oberfläche der Faulräume erforderlich sind.

Ein Umwälzverfahren für die Schlammfaulung hat die Bamag-Meguin A.-G. entwickelt¹⁾. Die Durchschnitzzahl von 30 l Faulraum je Kopf der Bevölkerung hat nur Gültigkeit, wenn das Abwasser keine größeren Mengen aus gewerblichen oder industriellen Betrieben zusätzlich zugeführt werden. Gerade die letzteren befördern aber die Schwimmschlamm-Bildung, bei der erheblich größere Faulrauminhalte erforderlich sind. Bei dem Umwälzverfahren wird nunmehr eine Verringerung der Faulraumgrößen um etwa ein Drittel erzielt. Als Form für den Faulraumbehälter wurde hierbei eine annähernde Kugelform gewählt (Abb. 33). Dieser bedarf einer nur verhältnismäßig geringen Gründung, bietet gute statische Bedingungen, läßt sich gegen Wärmeverluste leicht isolieren und erfordert verhältnismäßig niedrige Anlagekosten. Ein wesentlicher Vorteil ist vor allem die geringe Ausdehnung der Faulraumdecke und damit gleichzeitig des Schlammspiegels. Die Bewegung des Schlammes erfolgt mit einem Schraubenschaufler, der gleichzeitig die Schlammdecke immer von neuem aufreißt. Dem Faulraum ist ferner ein Behälter für verdrängtes Faulraumwasser beigegeben, aus dem der abgesetzte Schlamm mit der Schlammdruckleitung wieder in den Faulbehälter zurückgebracht wird. Der untere, spitz zulaufende Teil des letzteren ist mittels einer festen Prallplatte gegen eine Beeinflussung durch Umwälzung geschützt, damit ist eine Ruhe- und Eindickungszone für den ausgefallenen Schlamm geschaffen. Die erforderliche Beheizung des Schlammes erfolgt durch eingehängte Heizschlangen, die von der umgewälzten Masse bespült werden. Mit Hilfe dieser Schlammumwälzung ist es gelungen, den auf den Siebscheiben anfallenden Schlamm, der nur etwa 50% Feuchtigkeit enthält, bis zu dem gleichen Maße auszufaulen; wie dies mit dem Schlamm aus Absetzbecken geschieht. Eine erste Anlage dieser Art wurde in Magdeburg erstellt.

Die Anlagekosten derartiger Schlammfaulräume in angenäherter Kugelform werden je m³ umbauten Raumes einschließlich der maschinell-

¹⁾ Techn. Gemeindeblatt 40, 33 (1937).

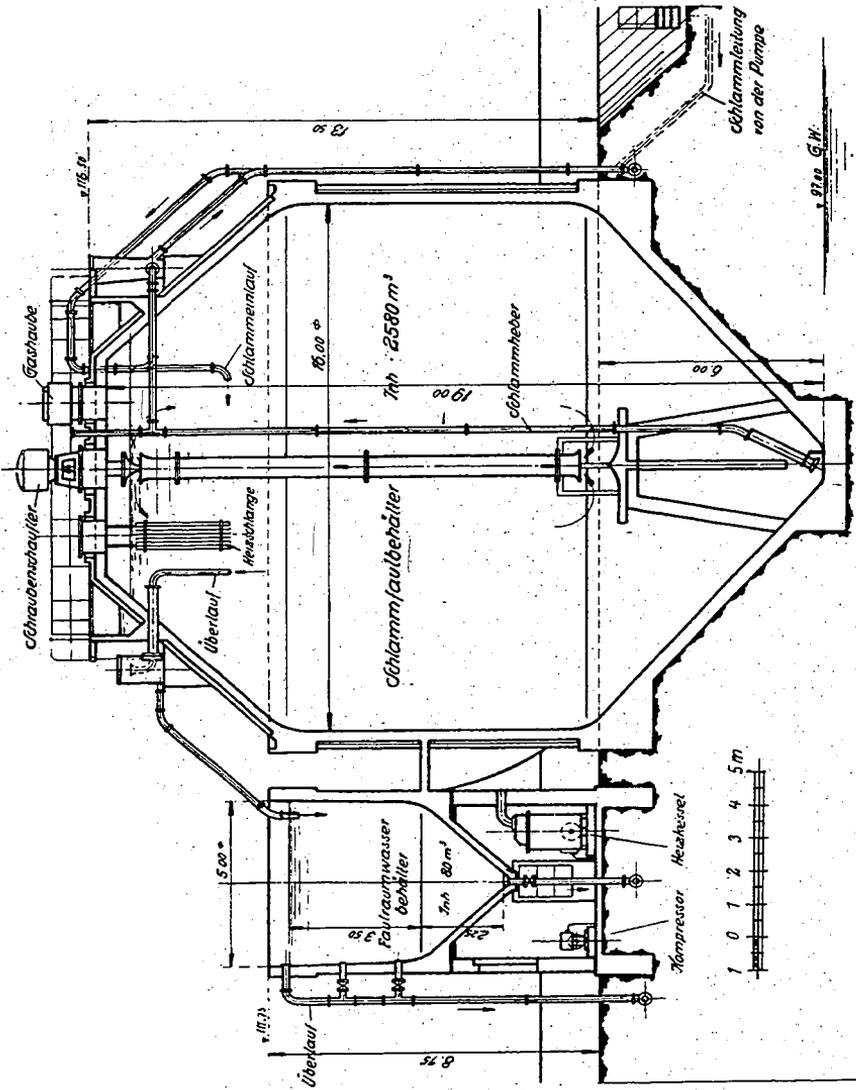


Abb. 33. Schlammraum der Bamag-Meglin A.-G., Berlin.

len Ausrüstung zu RM. 40,— bis 55,— angegeben. Der Kraftbedarf der Schraubenschaufler, deren tägliche Laufzeit etwa 2 h lang erforderlich ist, beträgt je nach der Größe der Anlage 8—12 kW, der der Umwälzpumpe etwa 0,6 kW. Die letztere soll täglich im Sommer 10, im Winter 20 h laufen.

Insgesamt sind bisher etwa 30 derartige Anlagen in Betrieb genommen worden.

Für die Beurteilung der Kosten der biologischen Abwasserreinigung nach der Bauart Bamag-Meguin A.-G. unter gleichzeitiger Klärgasgewinnung soll im nachfolgenden über die Ergebnisse berichtet werden, die vor wenigen Jahren auf dem Gaswerk Pößneck¹⁾ ermittelt worden sind. Dabei muß betont werden, daß es sich in diesem Fall um eine Kleinanlage handelt und die Kosten sich bei einer größeren Anlage wesentlich vermindern. Dasselbst waren im Jahresdurchschnitt je Kopf der Bevölkerung täglich 620 l, insgesamt im Jahr 2819330 m³ Abwasser aufzuarbeiten. Bei einer Schlammmenge von 6,33 l je m³ Abwasser bei einem Wassergehalt des Schlammes von 90% belief sich die Schlammmenge je Kopf täglich im Jahresdurchschnitt zu 3,94 l, wobei je m³ Schlamm 8,02 m³ Klärgas gewonnen wurden und die Jahrerzeugung an Klärgas somit etwa 150000 m³ betrug.

Als Betriebs- und Unterhaltungskosten wurden jährlich ermittelt:

Grundstücksunterhaltung	RM. 50,—
Unterhaltung des Grobrechens, Sandfanges und Absetzbeckens	» 405,—
Unterhaltung des Maschinenraumes und der Maschinen	» 400,—
Unterhaltung des Faulraumes	» 435,—
Unterhaltung der Schlammbeete und des ausgefaulten Schlammes	» 70,—
Unterhaltung der Gasleitung	» 410,—
Beleuchtung, Heizung, Reinigung	» 50,—
Wasserverbrauch (RM. 0,38/m ³)	» 150,—
Stromverbrauch (RM. 0,16/kWh)	» 4200,—
Löhne	» 3000,—
	<hr/>
	RM. 9170,—

Bei einer Aufteilung der Kosten je auf die Wasserreinigung und Gasgewinnung, und zwar für die Unterhaltung des Faulbehälters und der Löhne zu 25%, des Stromverbrauchs für die Schraubenschaufler zu 50% sowie der vollen Kosten der Unterhaltung der Gasleitung auf die Gaserzeugung ergibt sich für diese ein Aufwand von RM. 2570,— oder von 1,77 Pf./m³. Auf die Wasserreinigung entfallen somit an Unter-

¹⁾ O. Waldmann, Gas- und Wasserfach 77, 49 (1934).

haltungskosten RM. 6600,—. Dies ergibt bei 2819330 m³ Abwasser an Reinigungskosten 0,23 Pf./m³.

Die gesamten Verzinsungs- und Abschreibungskosten werden bei zusammen 9% zu RM. 29000,— angegeben, von denen RM. 7000,— der Gaserzeugung und RM. 22000,— der Wasserreinigung zugerechnet werden. Dies ergibt zusätzliche Kosten in Höhe von 4,82 Pf. je m³ Gas und von 0,78 Pf. je m³ Abwasser. Daraus beziffern sich die gesamten Herstellungskosten für das Gas zu 6,59 Pf./m³ und ein Gesamtpreis für die Reinigung von 1 m³ Abwasser zu 1,01 Pf. Man ersieht daraus, daß der Kapitaldienst die eigentlichen Unterhaltungskosten um etwa das Dreifache übersteigt.

Auf eine nur im Gaswerk Pöbneck¹⁾ angewendete Methode der Krackung des Klärgases vor Zumischung zum Stadtgas durch Ausnutzung der fühlbaren Wärme des Kokes sei anschließend besonders hingewiesen. Das Klärgas der durchschnittlichen Zusammensetzung 25% CO₂, 4—5% H₂, 68% CH₄ und 1—2% N₂ wird durch Vertikal-kammeröfen gegen Ende der Gärungszeit durchgeleitet. An der glühenden Koksobersfläche findet dabei eine Zersetzung des Methans und eine Reduktion des Kohlendioxyds zu Kohlenoxyd statt unter Bildung eines Spaltgases der Zusammensetzung 1,5% CO₂, 26% CO, 61% H₂, 10% CH₄, 0,5% N₂ (H₀ = 3630 kcal/m³, spez. Gew. 0,41), wobei je 1 m³ Klärgas 2,4 m³ Spaltgas bei einem Energieaufwand von 2200 kcal/m³ Klärgas entstehen. Bei einer Spaltung von 250 m³ Klärgas/Tag bedeutet dies eine Ersparnis von jährlich 250 t Kohle. Das Verfahren dürfte vor allem auf kleineren und mittleren Werken, deren Koksabsatzmöglichkeit beschränkt ist, zweckdienlich sein.

Die Gesamtmenge an Klärgas, das in Deutschland den städtischen Gaswerken als Überschußgas zugeführt wurde, beträgt zur Zeit etwa 6,5 Mio. m³ im Jahr. Die Verrechnung²⁾ erfolgt zumeist mit einem Preis von 3—5 Pf./m³.³⁾ Im Ausland hat sich die biologische Abwasserreinigung unter gleichzeitiger Gewinnung von Klärgas ebenfalls in zahlreichen Städten in England und Amerika sowie in Zürich und Helsingfors durchgesetzt.

Eine wirtschaftliche Verwendung des Klärgases ist nur dann möglich, wenn sein Gehalt an Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff durch Waschen auf einen Restgehalt des ersteren von 1—2% herabgesetzt wird, während der Schwefelwasserstoff, gegebenenfalls durch eine Nachreinigung mit Lux- oder ähnlichen Massen vollständig entfernt werden

1) Waldmann, Deliwa 28, 61 (1934).

2) Heilmann, Gesundh.-Ing. 25, 764 (1935).

3) Im einzelnen beträgt bei der Abgabe an das Gaswerk der Erlös beispielsweise in Halle 2,7, in Essen 3,2, in München 4,0, in Nürnberg 4,5 und in Stuttgart 5,0 Pf./m³ Klärgas.

muß. Damit gelingt es, den Gehalt des gereinigten Klärgases an Methan auf 95—98% zu erhöhen.

Die ersten Versuche zur Verwendung von Methangas zum Betrieb von Kraftfahrzeugen wurden bereits 1926 von der Concordia-Bergbau A.-G., Oberhausen, aufgenommen. Eine Anlage zur Verdichtung von Klärgas zum Antrieb von auf Gas umgestellten Kraftfahrzeugen ist ferner im Sommer 1935 auf dem Gaswerk Stuttgart aufgestellt und in Betrieb genommen worden. Die Kosten der dafür erforderlichen Verdichtung des Gases hat Heilmann (s. o) zusammengestellt.

R. Pursche und W. Wichmann³⁾ haben ferner darauf aufmerksam gemacht, daß der mengenmäßige Anfall an Klärgas besonders in Großstädten dessen Ausnützung zur Stromerzeugung lohnend macht. So wird ein Teil der Berliner Abwässer in Waßmannsdorf bei Berlin in einer Zentralkläranlage, die für einen Trockenwetterzufluß von täglich rund 110000 m³ Abwasser bemessen ist, biologisch geklärt. Den schematischen Aufbau der gesamten Reinigeranlage zeigt die Abb. 34. Die Gasausbeute

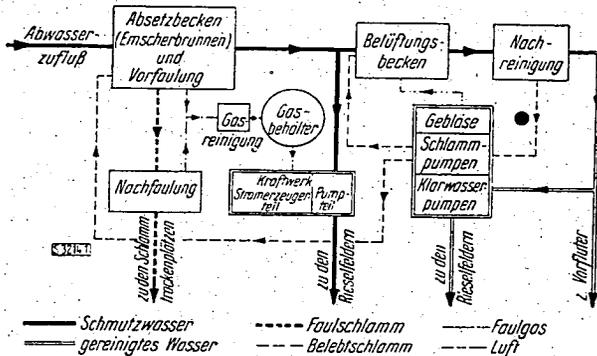


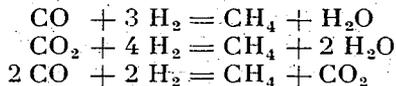
Abb. 34. Betriebsbild der Klärwerke Waßmannsdorf.

beträgt etwa 10 l Klärgas/100 m³ Abwasser mit einem unteren Heizwert von 5800 kcal/m³ Gas. Das Klärgas dient zunächst als Brennstoff für Heizungen sowie für Gasmaschinen zum Antrieb von Pumpen. Mehr als die Hälfte der Gaserzeugung wird jedoch als Überschussgas einem Kraftwerksbetrieb zugeführt. Dieser enthält vier Drehstromerzeuger mit einer Leistung von 680, 500, 500 und 200 kVA bei einem $\cos \varphi$ von 0,8, die von Gasmaschinen stehender Bauart angetrieben werden. Der Gasverbrauch beträgt ungefähr 0,5 m³/kWh. Der Gestehungspreis einer Kilowattstunde wird bei einem Ausnutzungsgrad der Stromerzeugeranlage von rd. 70% auf Grund sorgfältiger Berechnungen zu 2,4 Pf. angegeben.

³⁾ Arch. f. Wärmewirtschaft 18, 53 (1937).

3. Katalytische Reduktion von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zu Methan.

Nachdem bereits B. C. Brodie¹⁾ früher eine langsame Bildung von Methan bei der Einwirkung elektrischer Entladungen auf Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische nachgewiesen hatte, er erhielt nach 5 h eine Bildung von 6% Methan, wurde von P. Sabatier und I. B. Senderens²⁾ im Jahre 1902 mittels feinverteiltem Nickel und Kobalt als Katalysator erstmalig die Reduktion von Kohlenoxyd zu Methan mit quantitativer Ausbeute festgestellt:



Der Beginn der Reduktion des Kohlenoxyds liegt für Nickel bei 170—180°, bei 200—230° verläuft die Reaktion bereits schnell und bei 250—280° quantitativ. Eingehende Untersuchungen hierüber, über die Reaktionsgeschwindigkeit und umfassende Literaturzusammenstellungen finden sich bei Neumann und Jakob³⁾ und F. W. Hightower und A. H. White⁴⁾, auf die verwiesen sei. Bei Wasserstoffüberschuß oder Einhaltung der theoretisch notwendigen Volumenmengen 1 Vol. Kohlenoxyd und 3 Vol. Wasserstoff verläuft die Reduktion bei 250° annähernd vollständig, im letzteren Falle beträgt das Reaktionsgasvolumen nach Abkühlen nur noch $\frac{1}{3}$ des Ausgangsvolumens und besteht aus fast reinem Methan. Bei Anwendung eines Kohlenoxydüberschusses erhält man hingegen bedeutend geringere Ausbeuten als der vorhandenen Wasserstoffmenge entspricht. Das katalytisch wirkende Nickel wird bei Temperaturen bis zu 250° in seiner Wirksamkeit für längere Zeit nur unwesentlich geschwächt, wenn es gelingt, Gasverunreinigungen, wie organische Schwefelverbindungen und andere Kontaktgifte vor der Reaktion vollständig zu entfernen. Es wird jedoch allmählich mit geringen Mengen hochmolekularer Kohlenwasserstoffe überzogen, die von Zeit zu Zeit durch Oxydieren des Katalysators mit Luft entfernt werden müssen. Nach Reduktion des Katalysators bei 250° mit einem gleichen Gasgemisch ist die ursprüngliche Reaktionsfähigkeit wieder vollständig hergestellt.

Die Reduktionsfähigkeit des Kohlendioxyds beginnt bei etwas höherer Temperatur, etwa 230° und verläuft erst bei 350° ebenfalls vollständig.

Diese Methode eignet sich besonders zur laboratoriumsmäßigen Reindarstellung von Methan. Man geht hier zweckmäßig von einem

¹⁾ Ann. 169, 270 (1873); Chem. News 27, 187 (1873); Proceed. Roy. Soc. London 21, 245 (1873).

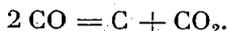
²⁾ Compl. rend. de l'acad. des sciences 134, 689 (1902).

³⁾ Ztschr. Elektrochem. 30, 557 (1924).

⁴⁾ Ind. Eng. Chem. 20, 10 (1928).

Gasgemisch, bestehend aus 22—25% Kohlendioxyd und 78—75% Wasserstoff aus, von denen das erstere einer Bombe oder einem Kippschen Apparat entnommen, der Wasserstoff durch Elektrolyse hergestellt wird. Das Gasgemisch wird bei 350—380° über einen Nickel-Aluminiumoxyd-katalysator geleitet, überschüssiges Kohlendioxyd durch Natronlauge, etwa nicht verbrauchter Wasserstoff durch Überleiten über Kupferoxyd bei 270° entfernt. Der Gasrest besteht nunmehr aus reinem Methan, das nur durch geringe Stickstoffmengen verunreinigt sein kann. Die Reinigung von nicht umgesetztem Wasserstoff ist zumeist unnötig.

Bei Anwendung von Kohlenoxyd wird die Reaktion oberhalb 300° erschwert, indem steigende Mengen Kohlenoxyd in Kohlenstoff und Kohlensäure zerlegt werden gemäß der Gleichung



Die Kohlendioxydbildung verläuft schneller als dessen Hydrierung, so daß der Kohlendioxydgehalt des Abgases mit zunehmender Temperatur stark ansteigt. Ausgehend von einem theoretisch zusammengesetzten Gas (25% CO und 75% H₂) erhielten Sabatier und Senderens (l.c.) z. B. bei 380° ein Endgas von folgender Zusammensetzung: 10% CO₂, 21,6% H₂ und 67,9% CH₄; Wassergas als Ausgangsgas ergab unter gleichen Bedingungen 52,6% CO₂, 7% H₂ und 32,8% CH₄.

Bereits sehr frühzeitig setzten Versuche ein, um mit Hilfe dieser Synthese in technischem Maße ein Gas von hohem Heizwert zu erzeugen. Als heizkräftige Gase kommen für die Haushaltungs- und Industriegasbeschaffung fast ausschließlich Leuchtgas und Kokereigas in Betracht. Diese besitzen jedoch den Nachteil, zu 6—18% giftiges Kohlenoxyd zu enthalten, ferner wäre für einzelne technische Verwendungszwecke ein billig zu beschaffendes Gas von höherem Heizwert von Bedeutung.

Für die letzteren Erfordernisse besteht bei der Verkokung der Kohle zwar die Möglichkeit, durch getrennte Absaugung der während der verschiedenen Destillationsperioden entstehenden Gase ein Reich- und Armgas zu gewinnen, diese Arbeitsweise würde jedoch bedeutende Mehrkosten durch die Notwendigkeit zweier getrennt arbeitender Nebenproduktanlagen verursachen. H. S. Elworthy und R. H. Williamson¹⁾ schlugen daher vor, die Leuchtgasfabrikation zwecks besserer Verwertung des Kokes so umzustellen, daß der Gaskoks zu Wassergas vergast und dieses zum Teil in Methan übergeführt wird.

Nach Sabatier²⁾ wird die Wassergasdarstellung durch Senken der Temperatur auf etwa 700° so geleitet, daß das theoretisch notwendige Gasgemisch nach der Summengleichung



¹⁾ DRP. 161666, 183412, 190201, 191026.

²⁾ DRP. 217157; Vortrag, geh. auf dem 6. internat. Kongreß f. reine und angew. Chemie, Rom 1906.

sofort erzielt wird. Nach Entfernen des Kohlendioxyds könnte dieses Gas direkt der Methandarstellung zugeführt werden. Aus 5 Volumina Wassergas würde 1 Volumen Methan erhalten. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Wassergas bei 400—500° über Nickel zu teilen, hierbei entsteht unter Kohlenstoffausscheidung Methan und Kohlendioxyd, letzteres wird ausgewaschen und man erhält ein Gasgemisch, bestehend aus 85% Methan und 15% Wasserstoff mit einem Heizwert von etwa 7800 kcal. Der ausgeschiedene Kohlenstoff wird anschließend mit Wasserdampf bei 500° vergast und weiteres Gas, bestehend aus Kohlendioxyd, Wasserstoff und Methan gewonnen, das infolge höheren Wasserstoffgehaltes jedoch nicht so heizkräftig wie das erste ist. Diese Verfahren könnten auch in geeigneter Weise vereinigt werden.

Beide scheideten jedoch zunächst daran, daß es nicht gelang, das Gas von organischen Schwefelverbindungen so weit zu befreien, daß der Katalysator längere Zeit unverändert haltbar blieb, ferner an den hohen Kosten des Verfahrens, das mit großem Wärmehaufwand und einer starken Volumenverminderung des Ausgangsgases verbunden ist.

Die Vergiftung des Katalysators durch organische Schwefelverbindungen suchte E. Erdmann¹⁾ wie folgt zu verhindern. Das Wassergas wird nach Entfernung des Kohlendioxyds nach dem Linde-Verfahren teilweise verflüssigt und so in je einen

- a) kohlenoxydreichen Teil mit 93—94% CO, 6—7% N₂ und den Schwefelverbindungen,
- b) wasserstoffreichen Teil mit 17% CO, 79% H₂ und 4% N₂

getrennt. Letzterer wird bei 270—280° über Nickel geleitet und ein Endgas von 31,8% Methan, 61,4% Wasserstoff und 6,2% Stickstoff mit einem Heizwert von 4293 kcal/m³ gewonnen. Durch Zumischen von im verflüssigten Wassergasanteil enthaltenem Kohlenoxyd und nochmaliges Überleiten über Nickel kann der Methangehalt auf etwa 75% gesteigert werden. Eine derartige Versuchsanlage wurde von der Cedford-Gas-Process-Co. errichtet und in Betrieb genommen, nach einiger Zeit jedoch wieder stillgelegt.

Eingehende Untersuchungen über die Aufbesserung des Heizwertes von Kokereigas nach einer ähnlichen Verfahrensweise stammen von R. Schönfelder, W. Riese und W. Kempt²⁾. Bei einem Kokereigas mit der durchschnittlichen Zusammensetzung von 2,3% CO₂, 1,9% skW, 0,8% O₂, 5,6% CO, 23,9% CH₄, 51,5% H₂ und 14,0% N₂ mit einem (ob.) Heizwert von 4110 kcal läßt sich günstigenfalls bei quantitativer Umwandlung des Kohlendioxyds, Kohlenoxyds und der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Methan ein Gas von 5425 kcal herstellen. Das Gas wird zunächst mit Wasserdampf gemischt bei 700° über Nickel

¹⁾ Journ. f. Gasbel. 54, 737 (1911).

²⁾ Ber. Ges. Kohlentechnik Bd. II, S. 250 (1926).

geleitet, um die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu spalten und organischen Schwefelverbindungen quantitativ in leicht entfernbaren Schwefelwasserstoff umzuwandeln und darauf bei 420° über einen Nickelkontakt geleitet. Bei dieser Temperatur wird die hohe Schwefelempfindlichkeit des Kontaktes verringert; der hohe Wasserstoffüberschuß verhindert ferner einen Zerfall des Methans nach der Gleichung $\text{CH}_4 = \text{C} + 2 \text{H}_2$, so daß die Reaktion annähernd quantitativ verläuft.

In zehntätigem Dauerbetrieb konnte auf diesem Wege ein Kokereigas wie folgt umgewandelt werden:

	CO ₂	skW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	Heizwert
Ausgangsgas	2,5%	1,9%	0,8%	5,6%	51,5%	23,9%	13,8%	4110 Kal.
Endgas	0,3%	—	—	0,8%	51,9%	29,7%	17,3%	5490 Kal.

unter gleichzeitiger Volumenabnahme 10 : 7. Wirtschaftlichkeitsberechnungen führten zu dem Ergebnis, daß ohne Apparatur- und Bedienungskosten der Preis des Gases von 1,25 Pf. (Kokereigas) auf 2,94 Pf. (Endgas) steigt, der Preis je 1000 kcal erhöht sich in gleichem Maße von 0,33 Pf. auf 0,54 Pf. Daraus ist ersichtlich, daß das Verfahren nur in solchen Fällen in Frage kommen kann, in denen eine hinreichend hohe Bewertung eines heizkräftigeren Gases für Spezialzwecke vorliegt.

Anders liegen die Bedingungen, wenn es gilt, reines Methan für chemische Zwecke herzustellen. Auf diesem Gebiet hat besonders die I. G. Farbenindustrie weiter gearbeitet und dementsprechende Patente genommen.

Das technische Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch wird stufenweise¹⁾ reduziert. Zwecks Zerstörung der organischen Schwefelverbindungen leitet man das Gas zunächst bei 700—800° über Nickel, wobei diese quantitativ zu Schwefelwasserstoff reduziert werden, das leicht entfernbar ist. Das Nickel ist in diesem Temperaturbereich gegen Vergiftung bedeutend beständiger und reduziert bereits einen Teil des Kohlenoxyds zu Methan. Das von Wasser und Schwefelwasserstoff befreite Gas wird nunmehr über einen zweiten Nickelkontakt bei 300° geleitet. Bei Verwendung eines schwefelfreien Ausgangsgases leitet man das Gas bei 300° nacheinander über zwei Kontakte und entfernt zwischendurch das gebildete Reaktionswasser. Bei Zusatz von etwa 5% Kohlendioxyd zum Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch kann auch weniger Wasserstoff als dem theoretischen Verhältnis 1 : 3 entspricht, zugegen sein, ohne daß bei 260 bis 280° eine Abscheidung von Kohlenstoff durch Zersetzung von Kohlenoxyd auf dem Kontakt zu befürchten ist. Das noch geringe Mengen von Kohlenoxyd, Wasserstoff sowie Kohlendioxyd enthaltende Methan kann darauf von seinen Verunreinigungen durch physikalische Abscheidungs-

¹⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., DRP. 365 232, 375 965, 376 428, 390 861, 396 115.

methoden, wie fraktionierte Adsorption an kapillaraktiven Stoffen oder Tiefkühlung oder durch chemische Verfahren (Umsetzung des CO mit Wasserdampf zu CO₂) oder kombinierte Verfahrensweisen getrennt werden.

Das Verfahren kann auch wie folgt abgeändert werden¹⁾. Ein Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch mit letzterem im Überschuß wird nacheinander durch mehrere Kontaktöfen geleitet, wobei nach jedesmaliger Entfernung des Wasserdampfes von neuem Kohlenoxyd in einer Menge zugeführt wird, die 20% des vorhandenen Wasserstoffs nicht übersteigt. Der letzte Wasserstoffrest kann durch Umsetzung mit Kohlendioxyd oder Verbrennen über Kupferoxyd entfernt werden.

Vergleichende Untersuchungen über die Reduktion von Kohlenoxyd zu Methan an verschiedenen Metallen stammen von F. Fischer, H. Tropsch und P. Dilthey²⁾. Da P. Sabatier und I. B. Senderens (l. c.) außer Nickel nur Kobalt als einen guten Katalysator für die Methansynthese erkannten, mit Edelmetallen, Eisen und Kupfer dagegen keinen Umsatz erzielen konnten und in den weiteren Arbeiten von Mayer und Henseling³⁾, Orlow⁴⁾, Fester und Brude⁵⁾ manche Unklarheiten bestehen blieben, haben die Verfasser nochmals ausführliche Versuche über die Eignung der verschiedenen Metalle durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß die Wirksamkeit derselben für die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds zu Methan in der Reihenfolge Ruthenium, Iridium, Rhodium, Nickel, Kobalt, Osmium, Platin, Eisen, Molybdän, Palladium und Silber abfällt, Kupfer, Gold, Wolfram, Antimon, Manganoxyd und Chromoxyd dagegen vollkommen wirkungslos sind. Ruthenium stellt den besten Methankatalysator bei der Reduktion von Kohlenoxyd und von Kohlendioxyd dar, dieser läßt sich nach einer Vergiftung mittels Schwefelverbindungen durch Erhitzen im Luftstrom bei 600—700° schwer aktivieren und ist auch gegen Überhitzungen am unempfindlichsten. An Ruthenium beginnt die Bildung des Methans bei 200° und verläuft bei 300° und niedriger Strömungsgeschwindigkeit bereits quantitativ. Bei 400° ist die Geschwindigkeit der Reaktion so groß, daß unter Anwendung von 3 g feingepulvertem Ruthenium bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 100—150 l/h Synthesegas die Leistungsfähigkeit dieses Katalysators noch nicht erschöpft war. Bemerkenswert war es ferner, daß an diesem Kontakt auch Kohlendioxyd bereits bei 140° merklich und bei höheren Temperaturen (300°) weitgehend zu Methan reduziert wird.

¹⁾ DRP. 362390, 364978, 365232.

²⁾ Brennstoffchem. 6, 265 (1925).

³⁾ Journ. f. Gasbel. 52, 170 (1909).

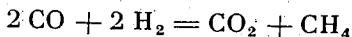
⁴⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 42, 893 (1909).

⁵⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 45, 679 (1912).

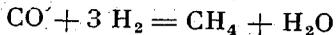
Technisch von Wichtigkeit ist die Beobachtung von Medforth¹⁾, daß die katalytische Wirksamkeit des Nickels eine Verstärkung um das 15fache erfährt, wenn dem Nickel zu 15% Aluminiumoxyd zugesetzt wird. Es genügt jedoch nicht oder in nur unvollkommenem Maße, den Katalysator oder das Nickeloxyd mit dem Aluminiumoxyd zu vermischen, sondern letzteres muß in Form von Oxyd oder als geeignetes Salz dem Kontaktausgangsmaterial (Nickelnitrat, -formiat oder -oxalat) zugesetzt werden.

Über die Methanbildung unter Druck aus Kohlenoxyd an kompaktem Eisen²⁾ sowie aus Kohlendioxyd an Nickel³⁾ sei auf die entsprechenden Arbeiten verwiesen.

In der Patentliteratur finden sich Angaben, daß Molybdän und Wolfram⁴⁾ bei 800° gute Kontakte für die Herstellung von Methan aus Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen darstellen, F. Fischer und Mitarbeiter (l. c.) konnten dies bei einer Nachprüfung jedoch nicht in vollem Maße bestätigen; die Soc. d'Études Minières et Industrielles⁵⁾ hat sich die Verwendung von Rhodiumschwarz, das auf Träger niedergeschlagen sein kann, schützen lassen. E. F. Armstrong und F. P. Hilditch⁶⁾ untersuchten die Reduktion des Kohlenoxyds im Wassergas durch Nickel bei relativ niedrigen Temperaturen. Die Reaktion erfolgte nach der Gleichung



Bei 265° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 45 l/h über 10 g feinverteiltem Nickel ergaben 10 Vol. Wassergas von der Zusammensetzung 7,1% CO₂, 38% CO, 41,4% H₂ und 4,4% CH₄ 5 Vol. Reaktionsgas der Zusammensetzung 43,8% CO₂, 1,5% CO, 7,3% H₂ und 41,0% CH₄. Nickel ist für diese Reaktion der wirksamste Katalysator, Kobalt leitet die Reduktion des Kohlenoxyds mehr nach der Gleichung



unter gleichzeitiger merklicher Kohlenstoffausscheidung. Silber und Eisen wirken nur schwach katalytisch; mit Mehrstoffkatalysatoren, wie Cu-Ni, Co-Ni, Co-Pt und Co-Pd erhält man ebenfalls nur geringen Umsatz.

Zum Schluß sei noch auf eine ausführliche Arbeit von H. Brückner und G. Jakobus⁷⁾ über die Beeinflussung der Wirksamkeit der Kata-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. London **123**, 1452 (1923).

²⁾ Brennstoffchem. **4**, 193 (1923).

³⁾ Journ. prakt. Chem. **87**, 479 (1913).

⁴⁾ Deutsche Glühfadenfabrik G.m.b.H. Berlin und P. Schwarzkopf; DRP. 362462.

⁵⁾ F.P. 590744.

⁶⁾ Proceed. Roy. Soc. London A **103**, 25 (1923).

⁷⁾ Brennstoffchem. **14**, 265 (1933).

lysatoren zur Methansynthese durch deren Herstellungsbedingungen hingewiesen. Zur Untersuchung gelangten Nickel- und Nickel-Metalloxyd-Katalysatoren. Bereits durch Zumischung von 10% Kieselgel zu reinem Nickel läßt sich dessen Wirksamkeit auf das Zweieinhalbfache verbessern. Bemerkenswert ist ferner, daß der reine Nickelkatalysator durch Abrösten von Nitrat oder sonstigen zersetzlichen Salzen hergestellt werden muß; ein aus gefälltem Nickelhydroxyd erhaltener schwach alkalischer Nickelkontakt ist dagegen vollkommen inaktiv. Ebenso besitzen die durch Reduktion des entsprechenden Hydroxydgemisches hergestellten schwach alkalisierten Katalysatoren von Nickel-Erdalkalioxyden (10:1) und Nickel-Thoriumoxyd keine Aktivität. Eine außerordentlich hohe Wirksamkeit weist dagegen der aus den Hydroxyden hergestellte schwach alkalische Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysator auf, während sich wiederum bei Herstellung des letzteren aus dem durch Abrösten der Nitrate gewonnenen Oxydgemisch keine Aktivität zeigt.

Günstig erweisen sich die folgenden aus den durch gemeinsames Abrösten der Nitrate erhaltenen und reduzierten Oxyde bzw. Oxydgemische: Nickel-Erdalkalioxyd und Nickel-Thoriumoxyd.

Bei Verwendung von je 2 g Nickel zuzüglich sonstigen Zuschlägen und einer Strömungsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds-Wasserstoffgemisches (1:3) von 5 l/h bei 300° wurde ein Abfall der katalytischen Aktivität von einem Umsetzungsgrad des Kohlenoxyds von annähernd 100 auf nur noch 95% wie folgt festgestellt:

Zahlentafel 13. Wirksamkeit verschiedener Nickelkatalysatoren für die Methansynthese.

Katalysator	Abfall der katalytischen Aktivität auf 95% nach Betriebsstunden	Dabei wurden gebildet	
		mg Öl	je 100 Betriebsstunden mg Öl
a) aus Nitrat:			
Nickel	75,2	3,6	4,8
Ni + 10% Gel	79,0	14,6	18,5
Ni + 20% Gel	47,0	18,2	38,7
Ni + 10% BaO	97,6	16,2	16,5
Ni + 10% CaO	284,5	39,0	13,5
Ni + 10% ThO ₂	212,0	2,4	1,1
b) aus Hydroxyd:			
Ni + 10% Al ₂ O ₃	211,4	12,8	5,6

Die Ursachen der Aktivitätsverminderung der Nickelkatalysatoren konnten durch die gleichen Verfasser ebenfalls aufgeklärt werden. Die Erlahmungserscheinungen, die auch bei Ausschluß von Vergiftungsmöglichkeiten auftreten, sind weniger auf eine Sammelkristallisation als auf Sekundärreaktionen zurückzuführen. Bei diesen bilden sich bei der Reaktionstemperatur nichtflüchtige hochmolekulare Kohlenwasserstoffe,

die die Katalysatoroberfläche mit einem abschließend wirkenden Film überziehen. Ein geeigneter »Aktivator« muß somit die Fähigkeit besitzen, diese Nebenreaktionen möglichst zurückzudrängen. So werden beispielsweise im Laufe von 100 Betriebsstunden an einem reinen Nickelkatalysator, obwohl dieser bereits nach 22 h auf nur noch 50% Wirksamkeit abfällt, 0,25% nichtflüchtige Kohlenwasserstoffe absorbiert gegenüber nur 0,05% Ölbildung an einem Nickel-Thoriumoxydkatalysator bei gleicher Betriebsdauer und 99,5proz. Kohlenoxydumsatz (vgl. hierzu die vorstehende Zahlentafel 11).

4. Spaltung von Methan in Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische.

Große Bedeutung hat das Methan sowohl in Form von Erdgas als auch als Gas, das bei der Tiefkühlung von Steinkohlengas zwecks Gewinnung von Wasserstoff als Nebenprodukt anfällt, als Ausgangsstoff für chemische Verfahren, vor allem zur Wasserstoffgewinnung erhalten. Die einfachste Art der Abspaltung von Wasserstoff stellt die thermische Zersetzung des Methans durch unvollkommene Verbrennung unter gleichzeitiger Gewinnung von Ruß nach dem Channel-Verfahren (carbon black) dar¹).

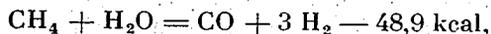
Der Gleichgewichtszustand dieser Reaktion wurde von Mayer und Altmayer²) zu folgenden Werten bestimmt:

Temperatur °C	300°	400°	500°	600°	700°	800°	850°
% CH ₄	96,9	86,2	62,5	31,7	11,1	4,4	1,6
% H ₂	3,1	13,8	37,5	68,3	88,9	95,6	98,4

Die Spaltung verläuft jedoch ziemlich langsam und nach Dominik³) ist für die technische Durchführung des Verfahrens eine Temperatur von mindestens 1200° erforderlich. Diese ist für eine Gewinnung von Gasruß jedoch viel zu hoch, da hierbei der Kohlenstoff in harter, gekörnter Form (Graphit) anfällt. Die Temperatur für die Gasrußherstellung soll vielmehr 550° nicht überschreiten.

Da der Wasserstoff von der thermischen Methanzersetzung jedoch noch bis 20% unzersetztes Methan enthält, muß dieser Restgehalt nach Abkühlen des Gases durch Auswaschung mit flüssigem Stickstoff entfernt werden.

Die höchste Ausbeute an Wasserstoff erhält man dagegen durch eine thermische Zersetzung des Methans mit Wasserdampf gemäß der Gleichung



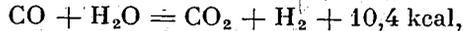
¹) Einzelheiten hierüber s. R. L. Moore, Ind. Eng. Chem. **24**, 21 (1932); ferner G. Ewald, Brennstoffchem. **17**, 41 (1936).

²) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 2134 (1907).

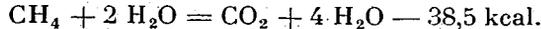
³) Przemysł Chemiczny **9**, 1 (1925).

wobei theoretisch ein Reaktionsgas mit einem Höchstgehalt an Kohlenoxyd von 25% anfällt¹⁾.

Daneben vollzieht sich jedoch noch eine weitergreifende Oxydation des primär gebildeten Kohlenoxyds mit weiterem Wasserdampf zu Kohlendioxyd und Wasserstoff gemäß dem Wassergasgleichgewicht



wofür die technische Optimaltemperatur etwa 400—500° beträgt. Die Summengleichung für die beiden Reaktionen ist daher folgende:



Die Gleichgewichtskurven für die Umsetzung des Methans nach den beiden obigen Gleichungen für den Temperaturbereich von 500—1200° haben Klempt und Brodkorb²⁾ zu Werten ermittelt, die nebenstehend in Abb. 35 wiedergegeben sind.

Rein thermisch beginnt die Aufspaltung des Methans unter normalem Druck und in Abwesenheit von reaktionsbegünstigenden Katalysatoren bei etwa 800° und wird nahezu vollständig erst bei 1400°. Dabei tritt neben der Umwandlung in Kohlenoxyd und Wasserstoff eine teilweise Spaltung unter Abscheidung von Kohlenstoff auf. Die obere Grenztemperatur dieser Kohlenstoffbildung wurde von Kubelka und Wenzel³⁾ zu folgenden Werten in Abhängigkeit von der Höhe des Wasserdampfzusatzes angegeben:

Verhältnis $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$ 1:2 4:4 1:6

Ob. Grenztemperatur der Kohlenstoffabscheidung °C 810 725 675

Durch Ermäßigung des Gesamtdruckes kann die notwendige Reaktionstemperatur wesentlich erniedrigt werden, nach Fischer und Pichler⁴⁾ beträgt der Restgehalt an Methan im Endgas bei einem Druck von 0,025 at bei 500 und 600° nur noch 4,8 bzw. 2,0%. Bei normalem Druck können gemäß den oben angegebenen Gleichgewichtsreaktionen als Endzustand folgende Umsätze bei Anwendung von reinem Methan erhalten werden:

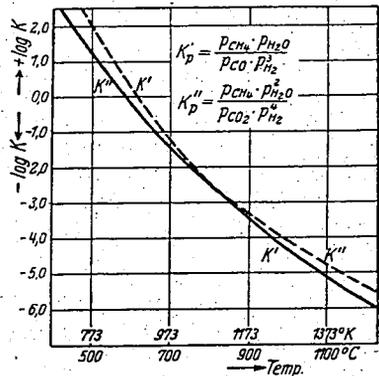


Abb. 35. Gleichgewichte bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Methan in Abhängigkeit von der Temperatur.

¹⁾ Eingehende Literaturübersicht s. Fischer und Tropsch, Brennstoffchemie 9, 39 (1928).

²⁾ Ber. Ges. f. Kohlentechnik 3, 220 (1931).

³⁾ Metallbörse 21, 1227 ff. (1931).

⁴⁾ Brennstoffchemie 12, 365 (1931).

Zahlentafel 14.

Gleichgewichtszustand für die Reaktion $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Umsatz %	Temperatur °C	Gaszusammensetzung Vol. %			
		CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O
20	500	8,4	25,0	33,3	33,3
40	580	14,3	42,9	21,4	21,4
60	635	18,7	56,3	12,5	12,5
80	710	21,2	67,6	5,6	5,6
90	835	23,7	71,0	2,65	2,65
98	980	24,8	74,2	0,5	0,5

Zahlentafel 15. Gleichgewichtszustand für die Reaktion $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Umsatz %	Temperatur °C	Gaszusammensetzung Vol. %			
		CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ O
20	420	5,9	23,4	23,6	47,1
40	535	10,5	42,1	15,8	31,6
60	635	14,5	57,0	9,5	19,0
80	765	17,3	69,5	4,4	8,8
90	890	18,7	75,3	2,0	4,0
98	1160	19,7	79,1	0,4	0,8

Die Anwesenheit von Inertgasen im Ausgangsgas, die den Methan- gehalt erniedrigen, bewirkt entsprechend dem eben dargelegten eine Er- höhung des Methanumsatzes.

Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit der rein thermischen Um- setzung wird durch geeignete Katalysatoren wesentlich verstärkt. Als solche geeignet sind vor allem Nickel allein oder aktiviert durch Zusätze von Aluminiumoxyd¹⁾, Magnesiumoxyd²⁾, Kalziumoxyd³⁾, Ceroxyd⁴⁾ oder Nickelborat und -phosphat⁵⁾; ferner aber auch Eisen⁶⁾, allein oder in Gegenwart von Chromoxyd, Thoriumoxyd oder Zinkoxyd⁷⁾; Chrom⁸⁾; Zinkoxyd⁹⁾; Ceroxyd¹⁰⁾; Zirkonoxyd¹¹⁾ oder Aluminiumoxyd¹²⁾.

¹⁾ Linde A.-G., E.P. 317731 (1928); Standard Oil Development Co., A.P. 1904441 (1933).

²⁾ Du Pont Ammonia, A.P. 1799452 (1931).

³⁾ Du Pont de Nemours & Co., A.P. 1938202 (1933).

⁴⁾ Du Pont Ammonia, A.P. 1830010, 1834115 (1931); Chafette, F.P. 734032 (1932).

⁵⁾ I.G. Farbenindustrie A.-G., E.P. 323855, 325234 (1928); A.P. 1813478 (1931).

⁶⁾ Harter, DRP. 581986 (1928), 585419.

⁷⁾ Harter, DRP. 564432 (1928).

⁸⁾ Imperial Chemical Ind. Ltd., E.P. 370457 (1931).

⁹⁾ N. V. de Bataafsche Petroleum Mij, E.P. 373701 (1931).

¹⁰⁾ I.G. Farbenindustrie A.-G., DRP. 546205 (1926); F.P. 632861 (1927).

¹¹⁾ Matignon und Séon, Compt. rend. 195, 1345 (1932); F.P. 713487 (1931).

¹²⁾ Hydro Nitro Soc. An., F.P.P. 723817, 723966, 724815 (1930).

Die rein thermische Spaltung, die Temperaturen von 1300—1400° erfordert, wird bei der Gewerkschaft Ewald, Westfalen sowie in verschiedenen Anlagen im Ausland durchgeführt. Infolge des hohen notwendigen Wärmeaufwandes dürfte das Verfahren in dieser Art seiner Ausgestaltung jedoch kaum eine weitere Verbreitung finden. Wichtiger ist die kontaktkatalytische Spaltung des Methans, wobei sich als Katalysator am besten ein Nickel-Aluminiumoxydgemisch (4:1) mit einem Zusatz von 0,05% Kaliumkarbonat als Aktivator bewährt hat. Das Verfahren kann sowohl rekuperativ als auch regenerativ durchgeführt werden, wobei die erstere Art bisher mehr angewendet wird.

Ein Methanspaltofen der Gesellschaft für Kohlentechnik nach Gluud, Keller und Klempt¹⁾ ist nebenstehend (Abb. 36) wiedergegeben. Bei diesem wird das methanhaltige Gas (Koksofengas) mit Wasserdampf in zwei Stufen umgesetzt. Das auf etwa 500° vorerhitzte Gas-Dampfgemisch tritt von unten in das Kontaktrohr aus hochhitzebeständigem Spezialstahl ein, das einen Kern aus Schamotte enthält, während der Ringraum mit einem auf Schamotte aufgetragenen Nickel-Magnesiumoxyd-Katalysator gefüllt ist. Die Beheizung des Kontaktrohres erfolgt von außen mit Gas. Bei einer Reaktionstemperatur von etwa 850° wird der größte Teil des Methans bereits umgesetzt. Das Gas gelangt mit annähernd gleichbleibender Temperatur daraufhin in einen oberen Kontaktraum, der mit dem gleichen Katalysator gefüllt ist. Durch den inneren Schamotteinsatz des Kontaktrohres führt noch ein weiteres Rohr, durch das nach oben eine regulierte Luftmenge eingedrückt wird. Dadurch findet kurz unterhalb des oberen Kontaktraumes eine teilweise Verbrennung des Gases unter gleichzeitiger Temperaturerhöhung auf etwa 1050° und damit eine Spaltung des noch restlichen Methans statt. Die dabei eintretende Verdünnung des Spaltgases durch Stickstoff ist bei der Aufarbeitung desselben zu Synthesegas für Ammoniak ohne Belang. In einem Spaltofen im halbtechnischen Maßstab betrug der Verbrauch

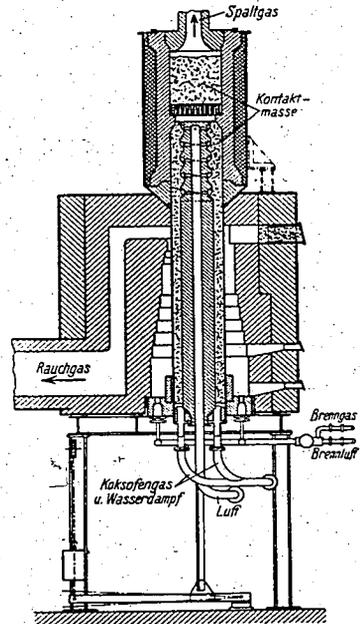


Abb. 36. Ofen zur Konvertierung von Methan in Kohlenoxyd und Wasserstoff nach dem Verfahren der Gesellschaft für Kohlentechnik.

¹⁾ Ber. Ges. f. Kohlentechnik III, 211 (1931).

je 100 m³ Koksofengas 36 m³ Wasserdampf und 50 m³ Luft. Das dabei erhaltene Spaltgas wies folgende durchschnittliche Zusammensetzung auf:

Zahlentafel 16.

Zusammensetzung von Spaltgas aus Koksofengas.

	Koksofengas (Ausgangsgas)	Spaltgas 1. Stufe	Spaltgas 2. Stufe
CO ₂ %/o	1,8	4,9	0,9
sKW %/o	2,0	—	—
O ₂ %/o	0,6	—	—
CO %/o	5,8	9,9	17,3
H ₂ %/o	55,4	67,4	56,9
CH ₄ %/o	26,5	12,2	—
N ₂ %/o	7,9	4,8	24,9
Volumen	1,0	1,41	2,10

Nach dem gleichen Verfahren wurde in der Versuchsanlage des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung (Abb. 37) gearbeitet¹⁾,

wobei ebenfalls Koksofengas mit Wasserdampf zu Spaltgas umgesetzt wurde. Die Dosierung des Koksofengas-Wasserdampf-Verhältnisses erfolgte durch Berieseln des Gases mit Warmwasser von eingestellter Temperatur. Darauf trat das Gas von oben in das etwa 3 m hohe Reaktionsrohr von 40 cm Durchmesser ein, das aus NCT₃-Stahl hergestellt war. Dieses enthielt im unteren Drittel einen Nickel-Aluminiumoxydkatalysator und wurde auf etwa 950 bis 1000° beheizt. Das Spaltgas verließ das Kontaktrohr in einem engen schmalen Mittelrohr und wurde daraufhin sofort mit Wasser abgeschreckt. Es zeigte sich nämlich, daß bei der allmählichen Abkühlung des Gases aus dem bei der Methanspaltung aus Schwefelkohlenstoff im Gas entstandenen Schwefelwasserstoff organische Schwefelverbindungen zurückgebildet werden. Mit diesem Ofen wurde in mehrjährigem Dauerbetrieb eine Spaltung des

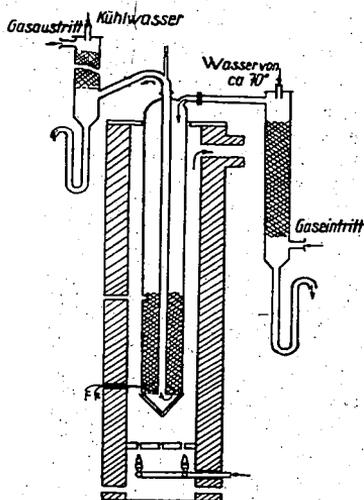


Abb. 37. Methanspaltapparat. Bauart K.W.I. für Kohlenforschung Mülheim-Ruhr.

Methans im Koksofengas bis auf 0,5—1% erzielt.

Großtechnisch hat das Verfahren der rekuperativen Methanspaltung erstmalig Anwendung in den Werken Baton Rouge (La.), Bayway (N.J.) und Houston (Tex.) der I. G. Standard Oil Co. für die Herstellung von

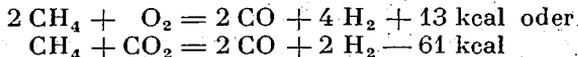
¹⁾ Brennstoffchem. 13, 461 (1932).

Hydrierwasserstoff bei der Druckhydrierung von schweren Mineralölen gefunden¹⁾. Als Spaltapparate dienen 6,4 m lange Chromnickelstahlrohre, von denen mehrere jeweil: zu einem Bündel zusammengefaßt sind und gemeinsam beheizt werden. Bei einer Reaktionstemperatur von 1000° wird über einem Nickel-Aluminiumkatalysator bei hohem Dampfüberschuß Erdgas (90,0% CH₄, 3,0% C₂H₆, 7,0% N₂) in ein Spaltgas der Zusammensetzung 10,0% CO₂, 11,9% CO, 74,5% H₂, 2,0% CH₄, 1,6% N₂ unter Ausdehnung auf das 3,68fache Volumen umgewandelt.

Das Verfahren wird in der gleichen Art auch von der I. G. Farbenindustrie A.-G. in deren Hydrieranlagen unter Aufarbeitung des als Nebenprodukt bei der Kohlenhydrierung anfallenden Methan- und Äthangases angewendet.

Es ist ferner nicht auf Methan beschränkt, sondern dessen Homologe können in gleichem Maße mit Wasserdampf gespalten werden, nur ist in diesem Falle der Wasserdampfbedarf infolge der Molekülgröße höher, während anderseits die Reaktionstemperatur um etwa 100° ermäßigt werden kann.

Die Spaltung des Methans in Kohlenoxyd und Wasserstoff kann schließlich auch durch teilweise Verbrennung mit Sauerstoff oder Kohlendioxyd gemäß den Reaktionsgleichungen



erfolgen, zwei Möglichkeiten, die jedoch in der Praxis daran scheitern, daß der Preis für Sauerstoff zu hoch ist und Kohlendioxyd in den benötigten Mengen rein kaum beschafft werden kann.

Die regenerative Methankonvertierung von Erdgas ist kürzlich von W. A. Karzhavin²⁾ in halbtechnischem Maßstab durchgeführt worden. Der Generator (vgl. die folgende Abb. 38) besteht aus einem Stahlzylinder, dessen Innenwandung mit einer doppelten Ausmauerung aus feuerfesten Steinen ausgekleidet ist. Das Innere des Generators ist ferner mit einem Gittermauerwerk aus feuerfestem Ton (22 m³ Steinvolumen) vom Smp. 1730° C und Erweichungsbeginn von 1420° C (unter einem Druck von 2 kg/cm²) ausgefüllt. Die obere Hälfte des Gittermauerwerks ist ferner durch Tränken der Steine mit geschmolzenem Nickelnitrat und nachfolgendem Glühen mit einem Nickelkatalysator überzogen. Der Generator wird zunächst von oben nach unten durch Einblasen eines Methan-Luftgemisches auf eine Temperatur von 1350° C aufgeheizt. Daraufhin wird im Gegenstrom dazu nach Ausspülen der Abgase mit einem Wasserdampfschleier Methan (3,3 m³/min) und Wasserdampf (5 kg/min) durchgeleitet. Nach einer 10 min langen Reaktionsdauer,

¹⁾ Ind. Eng. Chem. **24**, 1129 (1932).

²⁾ Ind. Eng. Chem. **28**, 1042 (1936).

bei der die Temperatur in der Mitte des Gittermauerwerks auf etwa 900°C abfällt, wird der Generator nach Ausspülen mit Wasserdampf erneut aufgeheizt. Die Ausbeute an konvertiertem Gas beträgt $530\text{ m}^3/\text{h}$, für das

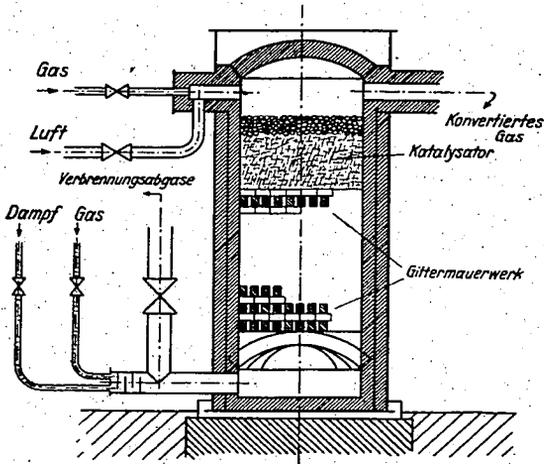


Abb. 38. Generator zur Umwandlung von Methan in Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Aufheizen während der Blaseperiode werden jeweils $5,3\text{ m}^3$ Methan benötigt. Der Gesamtbedarf an Methan je m^3 konvertiertem Gas beziffert sich somit zu $0,46\text{ m}^3$. Der Methangehalt im Reaktionsgas sinkt auf $0,4$ bis $1,2\%$ ab, durchschnittlich weist es folgende Zusammensetzung auf: $9,0\%$ CO_2 , $22,0\%$ CO , $64,0\%$ H_2 , $0,8\%$ CH_4 und $4,2\%$ N_2 . Die Kohlensäurebildung beruht vornehmlich auf der Anwendung eines volumetrischen Methan-Wasserdampfverhältnisses $1:1,9$, wobei der Wasserdampfüberschuß gleichzeitig die Reaktions-

geschwindigkeit erhöht. Der Restgehalt an Methan kann ferner durch Verkürzung der Arbeitsperiode noch weiter vermindert werden. Die Dampferzeugung und Überhitzung erfolgt durch Abwärmeverwertung der Blasegase sowie des Reaktionsgases, so daß hierfür besondere Aufwendungen nicht erforderlich sind. Einzelheiten über die Umwandlung des Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches in reinen Wasserstoff siehe Abschnitt Wasserstoff S. 175. Für die großtechnische Methankonvertierung kann die Größe eines Generators noch um ein Mehrfaches gesteigert werden.

D. Flüssiggase.

1. Propan und Butan.

a) Gewinnung und Eigenschaften von Propan und Butan.

Propan und Butan stellen zwei heizkräftige Kohlenwasserstoffgase dar, die bis vor wenigen Jahren technisch noch vollkommen bedeutungslos waren, infolge einer von Amerika ausgehenden Entwicklung jedoch in den letzten Jahren zunehmende Beachtung finden. Nachdem diese beiden Gase nunmehr auch in Deutschland in beträchtlichen Mengen

gewonnen werden, ist es erforderlich, den gegenwärtigen Stand der technischen Entwicklung der Propan- und Butangasindustrie und die physikalischen und brenntechnischen Eigenschaften dieser Gase zu besprechen.

In zahlreichen Fällen besteht das Erdgas (vgl. S. 49) neben Methan auch aus dessen Homologen, vornehmlich aus Äthan sowie Propan und Butan. So enthalten zahlreiche »nasse« Erdgase von Amerika sowie das von Groshnyi in Rußland bis zu 50%, in Rumänien und Galizien bis zu 10%, Pechelbronn im Elsaß bis zu 2,5% höhere Kohlenwasserstoffe, die neben den eigentlichen Gasolinbestandteilen Pentan, Hexan und Heptan im wesentlichen aus Propan und Butan bestehen.

Während bis etwa 1920 den in Erdgas enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffen nur eine untergeordnete Bedeutung zukam, wurde im Verlauf des letzten Jahrzehnts deren Gewinnung insbesondere infolge des stark anwachsenden Bedarfs des Flugwesens an Leichtbenzin (Gasolin), das im wesentlichen aus Pentan, Hexan, Heptan und Oktan besteht, in steigendem Maße aufgenommen, so daß z. B. in den Vereinigten Staaten seit etwa drei Jahren nunmehr aus sämtlichen Gasolindämpfe enthaltenden Erdgasen diese praktisch vollkommen ausgewaschen werden.

Sowohl bei Absorptions- als auch bei Adsorptionsverfahren enthält das Rohgasolin erhebliche Mengen, bis zu 40%, an Propan und Butan, die, da zunächst kaum eine getrennte Absatzmöglichkeit bestand, tunlichst dem Gasolin belassen wurden. Die gesteigerten Anforderungen an das Siedeverhalten des Gasolins (Dampfdruck $1 \text{ kg/cm}^2 \leq 38^\circ \text{C}$) erfordern jedoch eine Entbutanisierung durch Druckdestillation, da andernfalls die Verdampfungsverluste des Gasolins zu hoch sind. Damit fiel zunächst das Propan und Butan als ein nur schwer verwertbares Nebenprodukt an, dessen vielseitige Verwendungsfähigkeit erst in den letzten Jahren erkannt wurde.

Die Produktion an verflüssigtem Propan und Butan in den Vereinigten Staaten ist in der folgenden Zahlentafel gegeben:

1922	800000 l (flüssig)	1930	68000000 l
1923	1050000 l	1931	108000000 l
1924	2420000 l	1932	121000000 l
1925	1520000 l	1933	147370000 l
1926	1760000 l	1934	213602000 l
1927	4120000 l	1935	290279000 l
1928	17100000 l	1936	359619000 l (geschätzt)
1929	37600000 l		

Die Gewinnung von Propan und Butan hat infolge der weitgehenden Verwendungsmöglichkeit eine sprunghafte Steigerung erfahren, ohne

daß vorerst bei einem weiteren Anwachsen des Bedarfs Schwierigkeiten in der Gewinnung zu erwarten sind.

In Deutschland wird Propan und Butan von der Gewerkschaft Elwerath im Erdölbezirk Häningsen-Nienhagen und ein Gemisch dieser Kohlenwasserstoffe zusammen mit Propylen und Butylen in den Erdöldestillations- und Krackanlagen der Gewerkschaft Deutsche Erdöl-Raffinerie in Misburg in Mengen von schätzungsweise 5000—10000 t hergestellt.

Die I. G. Farbenindustrie erhält Propan und Butan im Leunawerk bei der Kohleverflüssigung als Nebenprodukt; ebenso werden diese Flüssiggase auch in den neuerrichteten Anlagen der Braunkohlen-Benzin-A.-G. (BRABAG) und in den Hydrieranlagen im Ruhrgebiet als Nebenprodukte gewonnen.

Die deutsche Gewinnungsmöglichkeit beträgt allein bei der I. G. Farbenindustrie rd. 20000 t Propan; auch hier ist eine Steigerung möglich, wenn ein entsprechender Bedarf vorliegt. Insgesamt sind die für Deutschland in den nächsten Jahren zur Verfügung stehenden Mengen zu jährlich etwa 40000—50000 t anzunehmen.

Die physikalischen Eigenschaften dieser Gase in reinem Zustand sind in Bd. 6 1. Teil S. 13 zu ersehen.

Der Dampfdruck der Gase ist nachstehend zusammengestellt:

Zahlentafel 17. Dampfdruck von Propan und Butan in mm QS.

° C	Propan	n-Butan	i-Butan
—50	570 mm Hg	84 mm Hg	130 mm Hg
—40	1,2 at	160 » »	215 » »
—30	1,9 »	245 » »	345 » »
—20	2,7 »	370 » »	520 » »
—10	3,75 »	540 » »	1,065 at
0	5,0 at	1,03 at	1,55 at
10	6,6 »	1,47 »	2,2 »
20	8,6 »	2,24 »	3,0 »
30	10,75 »	3,36 »	3,9 »
40	13,25 »	4,41 »	5,05 »
60	19,6 at	7,1 at	8,5 at
80	31 »	11,45 »	13 »
100	—	16,45 »	20 »
120	—	23,8 »	28 »

Daraus ist ersichtlich, daß sowohl Propan als auch Butan geradezu ideale Flaschengase darstellen, da unter gewöhnlichen Verhältnissen die kritische Temperatur nicht erreicht wird, so daß sie in Flaschen oder Tankwagen aus Stahl oder sogar Leichtmetallflaschen in verflüssigter Form unter nur wenig erhöhtem Druck in den Handel gebracht werden können (s. Bd. 6 1. Teil S. 62).

Neuerdings finden als Behälter für Flüssiggase auch geschweißte Stahlflaschen Verwendung.

Geschweißte Flüssiggasflaschen der Leuna-Werke für Flüssiggase.

Flaschen-Rauminhalt	36 l	77 l
Prüfdruck	25 atü	25 atü
Eigengewicht im Mittel	27 kg	45 kg
Füllgewicht für Propan	15 kg	33 kg
» » Butan	17 kg	38 kg
» » Treibgas*)	15 kg	33 kg

*) Gemisch von Propan und Butan.

Propanfässer für 300 kg Inhalt.

Länge: 2060 mm. Durchmesser: 700 mm. Probedruck: 25 atü. Rauminhalt: 700 l. Leergewicht 370 kg. Füllgewicht für Propan 296 kg. Füllgewicht für Butan 339 kg.

Die Gewinnung des Propan und Butans bei der Druckwärmespaltung von Kohle oder Ölen erfolgt auf folgendem Wege. Die die Hydrieranlage verlassenden Abgase enthalten neben überschüssigem Wasserstoff Methan, Äthan, Propan, Butan und Pentan. Die Gase werden auf 15 at komprimiert und in einer hintereinander geschalteten Anlage wird bei verschiedenen Temperaturen erst das Gasbenzin, dann Butan, Propan und zuletzt Äthan abgeschieden. Die einzelnen Produkte werden dabei mit einem Reinheitsgrad von etwa 97% gewonnen.

Bei der Gasolinguwinung nach dem Absorptionsverfahren werden Propan und Butan zunächst mit im Waschöl gelöst; beim Abtreiben und der nachfolgenden Kondensation des Gasolins lösen sie sich wiederum zum Teil in diesem; aus dem Restgas wird durch stufenweise Verdichtung bei 15—20 at das Butan, bei 30—40 at das Propan verflüssigt.

Bei der Gasolinguwinung aus Erdgas nach dem Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle belädt sich die Kohle zunächst, beginnend mit dem Methan, mit sämtlichen Methankohlenwasserstoffen, wobei mit zunehmendem Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe infolge des niedrigen Dampfdruckes das Adsorptionsvermögen je Gewichtseinheit Kohle ansteigt. Das Erdgaspropan der Gewerkschaft Elwerath besteht zu 93% aus Propan, 5% aus Äthan und 2% aus Butan.

Ferner besitzen die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe die Fähigkeit, adsorbierte Moleküle niedrigeren Molekulargewichts wieder zu verdrängen, so daß allmählich eine Desorption der letzteren, beginnend mit der des Methans, unter deren Ersatz durch höhermolekulare Kohlenwasserstoffe stattfindet. Diese Adsorption und Desorption läßt sich durch die nachfolgenden Schaubilder (Abb. 39) wiedergeben¹⁾.

Die ausgedampfte Kohle, die nur eine geringe Restbeladung besitzt, adsorbiert zunächst sämtliche Kohlenwasserstoffe. Wenn nur handels-

¹⁾ E. Reismann, Petroleum 28 (1932), Nr. 6.

übliches Gasolin gewonnen werden soll, führt man die Beladung bis zum Durchbruch des Butans durch, bei einer gleichzeitigen Gewinnung des Propan und Butans jedoch nur bis zum Durchbruch des Propan.

Die Anforderungen an Propan sind in den Vereinigten Staaten wie folgt festgelegt worden: Gehalt an Propan + Propylen $> 95\%$, Dampfdruck bei $40,5^{\circ} < 15,8$ at, Rückstand nach der »Quecksilber-Gefrier-methode« < 2 Vol.-%, Freiheit von Schwefelwasserstoff, Gesamtschwefelgehalt $< 0,344$ g/m³ Gas und Freiheit von Feuchtigkeit (Prüfung mit dem Kobaltbromid-Test).

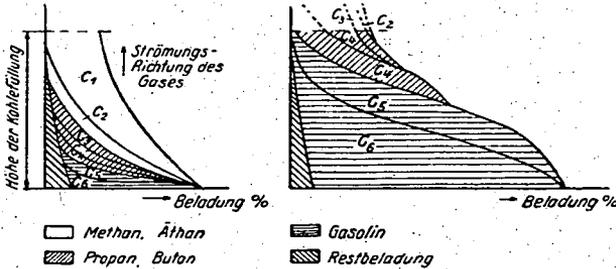


Abb. 39. Desorption von Kohlenwasserstoffen niedrigeren Molekulargewichtes unter Ersatz durch höhermolekulare Kohlenwasserstoffe.

Das verflüssigte Propan- und Butangas kommt, je nach den zu liefernden Mengen, in Flaschen oder in Tankwagen in den Handel. Der Versand durch die I. G. Farbenindustrie erfolgt als »Leuna-Propan« in Stahlflaschen von 15 und 30 kg Nettoinhalt, wobei das Leergewicht der Flaschen 28 und 50 kg beträgt.

Die Propangasflaschen der DEURAG im Gewicht von 30 kg einschließlich Kappe und Ventil fassen bei einem Rauminhalt von 52 l 22,1 kg Propan. Der Versand des Propan als Treibstoff für das Luftschiff »Graf Zeppelin« nach Friedrichshafen erfolgt in Kesselwagen, nach Pernambuco in Spezialflaschen von 53 kg Inhalt. Für je 1 kg Propan wird der Rauminhalt der Flasche zu 2,35 l bemessen. In den Vereinigten Staaten ist es infolge der gewerbepolizeilichen Vorschriften möglich, den Transport der verflüssigten Gase, die z. B. unter den Handelsbezeichnungen »Protan« und »Gas Pyrofax« bekannt geworden sind, in Leichtmetallflaschen vorzunehmen, wodurch sich die Totlast beim Transport wesentlich verringert.

Für die Beurteilung der Verwendbarkeit der Flaschengase sind deren Brennbedingungen wesentlich. In der nachfolgenden Zahlentafel sind daher zunächst Luftbedarf und Verbrennungsprodukte dieser Gase wiedergegeben, wobei als Vergleich die eines reinen Steinkohlengases, eines Mischgases und von Methan mit angeführt sind.

Zahlentafel 18. Luftbedarf und Verbrennungsprodukte von Flaschengasen sowie anderen technischen Gasen.

Gas	Propan	Butan	Steinkohlengas	Mischgas	Methan
oberer Heizwert kcal/m ³	24240	30500	5250	4300	9535
unterer » kcal/m ³	22270	28100	4680	3870	8580
Gasvolumen je 1000 kcal H_u m ³	0,0449	0,0356	0,214	0,258	0,117
theor. Luftbedarf m ³ /m ³	23,9	31,1	4,9	3,9	9,6
dgl. m ³ /1000 kcal H_u	1,07	1,11	1,05	1,01	1,12
Zusammensetzung % Brenngas	4,0	3,1	17,0	20,6	9,4
des theor. Brenn- % O ₂	20,1	20,3	17,3	16,6	18,9
gas-Luftgemisches % N ₂	75,9	76,6	65,7	62,8	71,7
Abgasvolumen					
feucht m ³ /m ³	25,9	33,6	5,6	4,5	10,6
» m ³ /1000 kcal H_u	1,16	1,20	1,20	1,16	1,24
Zusammensetzung % CO ₂	11,6	11,9	8,9	10,6	9,4
der feuchten % H ₂ O	15,4	14,9	21,1	20,7	18,9
Abgase % N ₂	73,0	73,2	70,0	68,7	71,7
Abgasvolumen					
trocken m ³ /m ³	21,9	28,6	4,4	3,6	8,6
» m ³ /1000 kcal H_u	0,982	1,02	0,94	0,93	1,01
Zusammensetzung % CO ₂	13,7	14,0	11,3	13,3	11,6
der trockenen % N ₂	86,3	86,3	88,7	86,7	88,4
Abgase					

Bemerkenswert ist vor allem der hohe Wert der Verbrennungswärme sowie für Luftbedarf und Abgasvolumen je Volumeneinheit an Brenngas, während die entsprechenden Zahlen je Heizwerteinheit gegenüber den sonstigen Brenngasen kaum Unterschiede aufweisen.

Bestimmungen der Flammengröße sowie des Löschdruckes von Propan- und Butan-Gasflammen ohne Primärluftzusatz, die im G.I. ausgeführt wurden, ergaben die in Bd. 6, 1. Teil, S. 119 mitgeteilten Werte.

Der Löschdruck des Propan und Butans, d. h. der Druck, bei dem die Flamme vom Brenner abgehoben wird, beträgt nur einen Bruchteil desjenigen des Stadtgases; der Grenzwert an ausströmenden Wärmeinheiten ist bei beiden Gasen um 45% niedriger als der des Stadtgases.

In bezug auf die maximale Flammhöhe und die dabei entwickelte Wärmemenge bei leuchtender Flamme und gleichem Brennerquerschnitt sind Propan und Butan dem Stadtgas ebenfalls unterlegen.

Die Zündgeschwindigkeit von Propan-Luftgemischen erreicht ihren Höchstwert bei 4,5% Gasgehalt mit 32 cm/s, ebenfalls den gleichen Wert besitzt die Zündgeschwindigkeit des Butan bei Verbrennung mit Luft. In bezug auf Einzelheiten über die Zündgeschwindigkeit von Propan-Sauerstoffgemischen wird auf Bd. 6, 1. Teil, S. 123 verwiesen. Die Zündgeschwindigkeit dieser Kohlenwasserstoffe ist außerordentlich niedrig, da normales Stadtgas beispielsweise eine höchste Zündgeschwindigkeit von

70—80 cm/s aufweist. Ebenso beträgt die spezifische Flammenleistung von Propangas nur knapp 60% der des Stadtgases, so daß bei gleichem Brennerdurchmesser und einer Erstluftzugabe entsprechend gleichen Kegelhöhen es nur möglich ist, etwas mehr als die Hälfte der Flammenleistung von Stadtgas zu erreichen, während z. B. die Flammenleistung von Wassergas das Dreieinhalbfache und von Wasserstoff mehr als das Fünffache dieser Kohlenwasserstoffe beträgt.

Die Wobbezahl = $\frac{\text{Verbrennungswärme}}{\sqrt{\text{Dichte}}}$ ergibt sich für Propan zu 19650 und für Butan zu 21600 gegenüber rd. 6000—6500 für normales Stadtgas.

Zusammenfassend ergibt sich für die brenntechnischen Eigenschaften des Propan- und Butangases folgendes Bild: Beide Gase ähneln in ihrem brenntechnischen Verhalten außerordentlich dem Benzin-Luftgas. Im Luftbedarf sowie im Abgasvolumen und in der Abgaszusammensetzung sind, bezogen auf gleiche Wärmeeinheiten, gegenüber den sonst üblichen technischen Brenngasen die Unterschiede nur gering. Die Zündgeschwindigkeit dieser Kohlenwasserstoffe ist dagegen, verglichen mit der des Steinkohlen- und Stadtgases, erheblich niedriger, ebenso die Flammenleistung und der Löschdruck. Diese Nachteile können jedoch durch entsprechende Änderungen des Brennerbaues teilweise ausgeglichen werden. Insbesondere kann durch Vorwärmung und Verstärkung der Turbulenz des ausströmenden Gas-Luftgemisches die Brennerleistung erhöht werden. Für Schweißzwecke sind diese Gase in reinem Zustand infolge ihrer geringen Zündgeschwindigkeit dagegen nicht brauchbar.

b) Verwendung von Propan und Butan.

Die technische Verwendbarkeit des Propans und Butans (Flaschengas) läßt sich wie folgt unterteilen:

α) Propan und Butan als Brenngas.

Versorgung einzelner Haushaltungen, von Gewerbebetrieben, die nicht an irgendwelche örtlichen Gasversorgungsnetze angeschlossen sind, mit Heiz- und Leuchtgas.

Die Entwicklung der Flaschengasversorgung einzelner Verbraucher begann in den Vereinigten Staaten¹⁾, wurde von dort nach Südamerika ausgedehnt und erfolgt seit Beginn des Jahres 1934 in Deutschland durch die I. G. Farbenindustrie und die DEURAG. Eine Belieferung mit Flaschengas kommt hierbei für abgelegene Gebiete, in denen eine Ver-

¹⁾ Von der Gesamterzeugung an Propan und Butan in USA. im Jahre 1936 von 360 Mio. l (flüssig) wurden abgegeben 102 Mio l als Flüssiggas in Stahlflaschen, 34 Mio. l für die Stadtgaserzeugung und 224 Mio l für industrielle Zwecke.

sorgung mit Stadtgas nicht lohnt, in Betracht. Fernerhin stellt das Flaschengas ein ausgezeichnetes Werbemittel für die Gaswerke dar, um in Gebieten, die der Versorgung angeschlossen werden sollen, zuerst genügend Interessenten zu gewinnen und Anhaltszahlen über den zu erwartenden Verbrauch zu erhalten. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, daß entsprechende für Propan- und Butangas geeignete Gasgeräte in jeder Form von der einschlägigen Industrie geliefert werden und ihre Umstellung auf Stadtgas nur eine Veränderung der Düsen erfordert.

Die Belieferung einzelner Verbraucher mit Flaschengas ist nicht neu, sondern wird bereits in Deutschland und Dänemark von mehreren Gaswerken auch mit verdichtetem Stadtgas durchgeführt.

In den Vereinigten Staaten wird verflüssigtes Propan und Butan in weitgehendem Maße an Haushaltungen abgegeben; die Gesamtzahl der Verbraucher von Flaschengas betrug 1935 daselbst etwa 240000. Der Vorteil der Verwendung von Propan und Butan als Flaschengas beruht darauf, daß diese beiden Gase bei gewöhnlicher Temperatur bei verhältnismäßig niedrigem Druck verflüssigt und somit gegenüber Stadtgas in kleinen Gefäßen (Stahl- oder Leichtmetallflaschen) größere Mengen untergebracht werden können.

1 kg Propan flüssig mit einem unteren Heizwert von 11300 kcal/kg ergibt rd. 0,55 m³ Propangas und entspricht gemäß seinem Wärmeinhalt rd. 2,97 m³ Stadtgas von einem unteren Heizwert von 3800 kcal/m³. Ein Durchschnittsverbrauch je Haushalt von 300 m³ Stadtgas/Jahr mit H_u 3800 kcal entspricht somit einer Menge von rd. 100 kg Propan.

Der Preis für Propangas an Orten, wo eine genügend große Zahl von Abnehmern und eine Bahnstation vorhanden ist, beträgt etwa RM. 0,65 bis 0,80 je kg frei Haus, einschließlich der Rückfracht für die leeren Flaschen zum Lieferwerk. Größere Flaschen werden am Verbrauchsort außerhalb des Hauses in einem Schrank aus feuerfestem Material aufgestellt. Der Anschluß an die Verbrauchsleitung erfolgt über einen Druckregler auf einen Gebrauchsdruck von 500 mm WS. Für ununterbrochenen Betrieb dient eine Zweiflaschenanlage, bei der jeweils eine Reserveflasche vorhanden ist. Die laufenden Mietkosten betragen für eine Einflaschenanlage RM. 0,90, für eine Zweiflaschenanlage RM. 1,50 im Monat, die durch eine Hinterlegung von RM. 75,— bzw. 130,— abgelöst werden kann und von der bei Aufgabe der Propananlage zwei Drittel zurückerstattet werden.

Durch die Neufassung der Druckgasverordnung vom 1. 11. 1936 sind Klein- und Kleinstanlagen nunmehr auch innerhalb einer einzelnen Haushaltung zugelassen, wobei der Inhalt einer Flasche bis zu 5 kg betragen darf. Die kleinsten im Gebrauch befindlichen Flaschen besitzen ein Leergewicht von 4 kg und fassen 1,25 kg Propan.

Die Verteilung des Propanes erfolgt in der Weise, daß das Flüssiggas in Großbehältern mit der Bahn oder in Rollfässern von 180 kg Inhalt einer Abfüllstelle zugeführt und in dieser in die Haushaltsflaschen abgefüllt wird. Der Vertrieb dieser Flüssiggase in Deutschland erfolgt zumeist direkt durch die Leunawerke, G. m. b. H., Leuna bei Merseburg, und durch die Gewerkschaft Deutsche Erdöl-Raffinerie, DEURAG, Hannover, zum Teil auch durch die Gaswerke des Versorgungsbezirks. In den Vereinigten Staaten von Nordamerika wird ein wesentlicher Teil des Flüssiggases unter der Bezeichnung Calorgas von der Calor Gas (Distributing) Co., Ltd. in den Handel gebracht, in England hat die Sugden & Co., Ltd., den Vertrieb übernommen.

Wesentliche Anwendungsgebiete für Flüssiggas sind ferner die Beleuchtung von Seezeichen, Leuchttürmen und von Eisenbahnsignalanlagen oder allgemein von Lichtquellen. In diesen Fällen ist das Flüssiggas zumeist anderen Energieträgern infolge des Speicherungsvermögens großer Energiemengen in kleinen Behältern überlegen. Dies gilt vor allem für beleuchtete Seezeichen, bei denen die Boje als solche als Flüssiggasbehälter dient, so daß einmalige Füllung für ein bis zwei Jahre Brenndauer ausreicht.

Ebenso hat sich die Verwendung von Flüssiggas als Heizstoff von Speisewagenküchen eingeführt und bewährt.

Zusammensetzung von technischem Propan und technischem Butan für die Verwendung in privaten Haushaltungen und im Gewerbe.

Propan technisch: mindestens 95 Gew.-% Propan und/oder Propylen, der Rest besteht aus Butan und/oder Butylen oder deren Isomere bzw. Äthan und/oder Äthylen.

Butan technisch: mindestens 95 Gew.-% Butan und/oder Butylen oder deren Isomere, der Rest besteht aus Propan und/oder Propylen bzw. Pentan und/oder Pentylen.

Beide Gase müssen noch folgenden Reinheitsbedingungen genügen:

Der Gehalt an organisch gebundenem Schwefel darf 200 mg/Nm³ nicht übersteigen, Schwefelwasserstoff darf in einem Nm³ überhaupt nicht, Merkaptan sowie Ammoniak bis zu 0,2 mg/Nm³ vorhanden sein.

Wassergehalt: Unter Druck dürfen sich oberhalb minus 30° C keine Eis- bzw. Kohlenwasserstoffhydrat-Abscheidungen bilden.

Der untere Heizwert des technischen Propanes soll 11000—11070, der des technischen Butans 10800—10920 kcal/kg betragen.

Für Propananlagen ist ein Leitungsdruck von 500 mm WS erforderlich.

Industrielle Anwendungsmöglichkeiten von Flaschengas.

Propan als Flaschengas besitzt eine nicht unbedeutende Verwendungsfähigkeit als Treibstoff für auf Gas umgestellte Lastkraftwagen.

So waren bereits 1935 etwa 2000 Kraftfahrzeuge in den Vereinigten Staaten, davon zu etwa 75% Traktoren auf Farmen, auf Flüssiggas umgestellt worden, in Deutschland waren es zur gleichen Zeit etwa 300 Nutzfahrzeuge. Hinzuweisen ist in diesem Zusammenhang auch auf den Bau von gasmotor-elektrischen Lokomotiven, bei denen die Kraft-erzeugung in einem mit Flüssiggas gespeisten Gasmotor erfolgt, der über einen Generator auf den Achsen angeordnete Elektromotoren antreibt. Drei derartige 70-Tonnen-Propan-elektrische Lokomotiven haben sich in den Vereinigten Staaten bewährt.

Ebenso dient es als Energiequelle für gasbeheizte Absorptionskälte-maschinen in Kühlwagen. Diese Möglichkeit wird vor allem in den Ver-einigten Staaten in weitgehendem Maße ausgenutzt. So haben bereits etwa 25 Eisenbahngesellschaften mindestens je 45 Wagen mit Flüssiggas-kühlanlagen ausgestattet. Schließlich läßt sich Propangas im Klein-gewerbe zum Glühen, Schmieden, Kohlen usw. verwenden.

Im Gemisch mit Methan stellen Propan und Butan geeignete Treib-gase für die Zeppelinluftfahrt dar. Dieses Treibgas soll ein spezifisches Gewicht von 1,0 besitzen, damit bei einem Verbrauch unter Ersatz des Volumens durch Luft der Auftrieb konstant bleibt. Dies gelingt durch Anwendung eines Gemisches, bestehend aus 54% Methan und 46% Propan oder 69% Methan und 31% Butan, wobei die Verbren-nungswärme dieser Gemische 16350 und 16000 kcal/m³ beträgt.

Die Verwendung von Propan-Sauerstoffgemischen als Schweißgas ist infolge der geringen Zündgeschwindigkeit nur in beschränktem Maße möglich, dagegen können diese Kohlenwasserstoffe bis zu einem gewissen Anteil im Gemisch mit Azetylen zur Anwendung gelangen.

Unter dem Namen Treibgas wird ferner von der I. G. Farben-industrie A.-G. ein Gemisch, bestehend zu je 50% aus Propan und Butan, als Antriebsmittel für Motoren, vorzugsweise von Omnibussen und Last-kraftwagen in den Handel gebracht. Der Versand dieses Treibgases erfolgt in Flaschen von 33 kg Inhalt mit den Abmessungen 1340 mm Höhe einschließlich Kappe, 318 mm Außendurchmesser und 41 kg Leer-gewicht.

Propan- und Butan-Luftgas.

Das in den Vereinigten Staaten zur Versorgung kleinerer Gemein-den eingeführte »Philfuels-Verfahren« beruht auf der Herstellung eines Butan-Luftgases vom Heizwert 4700 kcal/m³ (spez. Gewicht 1,95). Eine erste Anlage wurde 1928 in Linton, Ind., erstellt; 1936 waren be-reits über 100 derartiger Anlagen mit durchschnittlich 250—300 Ab-nehmern in Betrieb. Das verflüssigte Butan wird dem Verteilwerk in Kesselwagen von 38,75 m³ Nutzinhalt zugeführt und daselbst unter seinem eigenen Druck in ortsfeste Druckbehälter abgefüllt. Aus diesen gelangt das Butan zu einem Verdampfer, der aus einem Röhrenwärme-

austauscher mit Warmwasserheizung besteht. Das Butangas wird in einem Regler auf einen Druck von 150 mm WS entspannt, mittels einer Dosiereinrichtung, die auf der Saugseite eines Luftgebläses angebracht ist, in einem bestimmten Verhältnis mit Luft gemischt und mit dem Butan-Luftgas das Rohrnetz gespeist. In Europa wurde die erste Butan-Luftgasanlage im Mai 1935 in Frankreich in der Nähe von Cambrai in Betrieb genommen; die sich ebenfalls bisher gut bewährt hat. Einzelheiten über den Aufbau der Anlage sind in der Literatur¹⁾ beschrieben worden.

Gegenüber dem Stadtgas besitzt das Butan-Luftgas die Vorteile der Ungiftigkeit und das Fehlen von korrosiv und verstopfend wirkenden Verunreinigungen. Dagegen ist infolge des hohen spezifischen Gewichtes die Förderleistung des Rohrnetzes bei gleichem Druck erheblich geringer; das Gas ist geruchlos, so daß eine Parfümierung als zweckmäßig erscheint; ebenso wirkt das Butan auf die üblichen Dichtungsfette, Imprägnieröle usw. lösend, so daß hierfür Spezialöle Anwendung finden müssen.

β) Sonstige Verwendung von Propan und Butan.

Propan und Butan als Karburiermittel.

Propan und Butan können zur Spitzenbedarfsdeckung bei stoßweiser Belastung oder an Stelle der Heißkarburierung als Kaltkarburiermittel heizwertarmer Gase, wie von Wasser- oder Generatorgas dienen. Dieses Anwendungsgebiet wird in den Vereinigten Staaten in zahlreichen Werken durchgeführt, da infolge der dortigen Preisgestaltung diese Kaltkarburierung erheblich billiger zu stehen kommt als die Gasölkrackung. Die Gesamtabnahme der Gaswerke an Flüssiggas in den Vereinigten Staaten bezifferte sich 1936 auf 34 Mio l, mit einem Energieinhalt von etwa 230 Mia kcal.

Propan und Butan als Rohstoffe in der chemischen Industrie.

Für Propan- und Butangas können in der chemischen Industrie zahlreiche Verwendungsgebiete erschlossen werden. So erhält man nach W. B. Plummer und T. P. Keller²⁾ aus diesen Gasen durch thermisches Erhitzen und unvollkommene Verbrennung hohe Gasrußausbeuten von guter Qualität. Durch Chlorieren dieser Kohlenwasserstoffe gewinnt man Produkte, die als Lösungsmittel und ferner als Ausgangsstoffe für weitere Synthesen wertvoll sind; nach vorhergehender Krackung zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Polymerisation der letzteren erhält man das sog. Polymerbenzin. Ferner stellt das Flüssiggas ein vorzügliches Raffinationsmittel für die Entparaffinierung von Schmierölen dar.

¹⁾ Gas Times 7, Nr. 80, S. 26 (1936).

²⁾ Ind. Eng. Chem. 22, 1209 (1930).

2. Gasol.

Bei der Tiefkühlung des Koksofengases nach dem Linde-Bronn-Verfahren (vgl. S. 147) zwecks Gewinnung von Hydrierwasserstoff sowie bei Anwendung des Aktivkohle-Adsorptionsverfahrens zur Abtrennung der Kohlenwasserstoffe aus Kokereigas¹⁾ erhält man als Nebenprodukt ein Gemisch von gesättigten (60%) und ungesättigten (40%) Kohlenwasserstoffen mit zwei bis fünf Kohlenstoffatomen im Molekül; deren Menge etwa 1% des Ausgangsvolumens beträgt.

Dieses »Gasol« enthält, geordnet nach der Siedetemperatur der Inhaltsstoffe:

12—30%	Methan-Äthan-Äthylen,
37—73%	Propan-Propylen,
12—25 %	Butan-Butylen,
3—18%	Pentan und höhermolekulare Kohlenwasserstoffe.

Die wichtigsten physikalisch-technischen Daten des Gasols sind etwa folgende:

unterer Heizwert	11 000 kcal/kg,
spez. Gewicht des Gases	etwa 2,
Dampfdruck bei normaler Temperatur	10—15 at.

Das Gasol wird verflüssigt in Druckbehältern aufbewahrt und nach Abfüllung auf Stahlflaschen (vgl. Bd. 6, 1. Teil S. 62) fast ausschließlich als Treibstoff für Verbrennungsmotoren mit besonderen Druckreglereinrichtungen verwendet. Motorisch ist Gasol infolge seiner hohen Klopfestigkeit sehr gut geeignet, zumal auch die Motorleistung gegenüber flüssigen Kraftstoffen nicht wesentlich vermindert wird.

Die jährliche Erzeugung, die fast ausschließlich auf das Ruhrgebiet beschränkt ist, betrug 1935 etwa 2000 t und dürfte sich in den nächsten Jahren etwa verdoppeln. Es findet zur Zeit Verwendung zum Betrieb von etwa 50 Lastkraftwagen, die einen entsprechenden Umbau erfahren haben.

E. Ölgas.

Bei der thermischen Spaltung (trockenen Destillation) von flüssigen Brennstoffen, vornehmlich von hochsiedenden Erdöl- und Braunkohlenteerdestillationsprodukten erhält man neben der Bildung geringer Mengen Koks und Teer hauptsächlich ein Gemisch von gasförmigen Kohlenwasserstoffen.

¹⁾ Eine erste Anlage nach diesem Verfahren ist im Jahre 1935 auf der Kokerei Nordstern in Betrieb genommen worden, weitere Anlagen wurden 1936 bei der Ruhrchemie A.-G., Holten, und Bergwerksgesellschaft Hibernia, A.-G., errichtet.

Erstmalig wurde Ölgas in England im Jahre 1814 von J. Taylor durch Zersetzung pflanzlicher Öle hergestellt und dem Erfinder ein englisches Patent hierfür erteilt. Die daraufhin erheblichen Umfang annehmende Ölgasindustrie — bereits 1823 bestanden in England in 11 Städten Ölgaswerke und in Deutschland wurde die erste Anlage 1828 durch Knoblauch und Schiele in Frankfurt am Main in Betrieb genommen — wurde binnen wenigen Jahrzehnten jedoch wieder vollkommen durch die immer mehr aufkommende Steinkohlenentgasung verdrängt. Die hierfür maßgeblichen Gründe waren die erheblichen Preisschwankungen für Pflanzenöle und Harze und die an sich höheren Einstandspreise für diese gegenüber den damals auf den Gaswerken verwendeten hochbituminösen Steinkohlen.

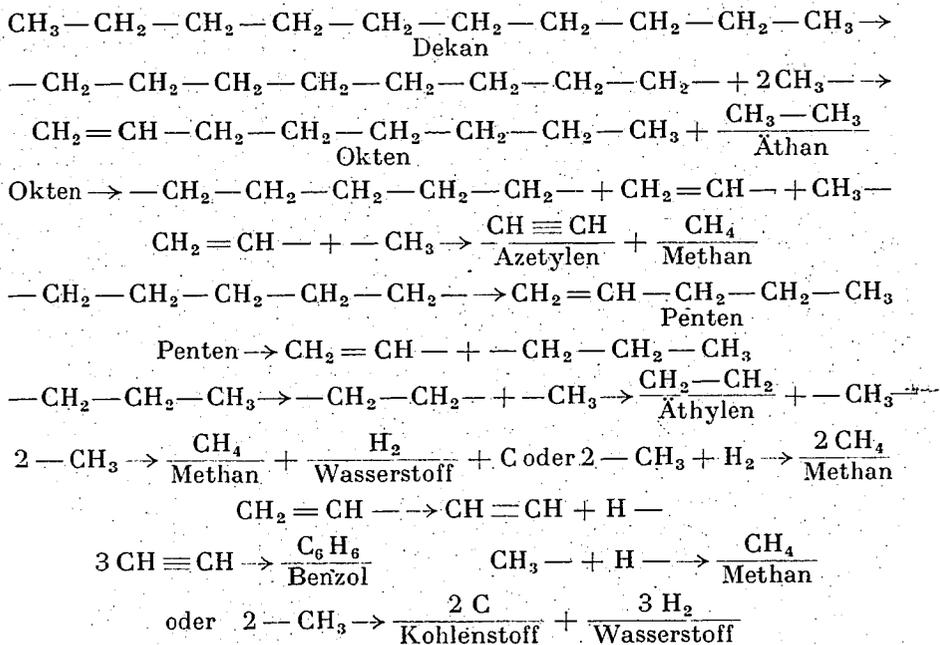
Nachdem in der Mitte des vorigen Jahrhunderts die Braunkohlenschwefelerei, die schottische Ölschieferindustrie und die amerikanische Erdölindustrie in den hochsiedenden Destillationserzeugnissen, dem Gasöl und Schweröl, nun preiswürdigere Ausgangsstoffe für die Ölgaserzeugung geschaffen hatten, wurde dieser Industriezweig zwar neu belebt, seine Ausbreitung blieb jedoch weiterhin stark eingeengt. Vor allem war eine Verdrängung der zwischenzeitlich hochentwickelten Leuchtgasgewinnung in den Gasanstalten nicht mehr möglich. Dafür wurden dem Ölgas durch J. Pintsch in der Eisenbahnwagen- und Seezeichenbeleuchtung neue Anwendungsgebiete erschlossen, die eine gewisse Bedeutung erlangten, aus denen es in den letzten zwei Jahrzehnten aber allmählich wieder verdrängt worden ist.

Als Ausgangsstoff für die Ölgaserzeugung dienen die zwischen 230 und etwa 350° siedenden Anteile des Erdöls, Braunkohlenschwefeltees und Ölschieferteers, wobei nicht mehr als 50% unterhalb 300° überdestillieren sollen. Das Gasöl soll ein spezifisches Gewicht von etwa 0,85—0,90 aufweisen, weniger als 3% saure Bestandteile (nach Pintsch < 6%) aufweisen, die den Entgasungswert stark erniedrigen und vornehmlich aliphatischen Charakter besitzen. Hochtemperaturteere sind dagegen für die Ölgaserzeugung nicht geeignet.

Die Grundlage der Ölgaserzeugung ist folgende. Das zur Verwendung gelangende Gasöl wird in von außen oder nach dem Regenerativverfahren erhitzten Gefäßen auf eine Temperatur von 700—800° gebracht. Zunächst tritt eine Verdampfung des Öls und anschließend eine thermische Zersetzung der gebildeten Dämpfe in der Gasphase und an den Gefäßwandungen zu thermisch höher beständigen gasförmigen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff ein. Verluste treten auf infolge einer teilweise vollkommenen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen zu Wasserstoff unter Kohlenstoffabscheidung und einer Kondensation von primär gebildeten Spaltprodukten zu Teer.

Der Chemismus der Spaltung beruht darauf, daß von den langkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen zunächst endgliedrige Me-

thylgruppen abgespalten werden. Diese CH₃-Gruppen werden entweder durch vorhandenen freien Wasserstoff zu Methan abgesättigt oder lagern sich zu Äthan zusammen. In dem ungesättigten Restkohlenwasserstoff tritt daraufhin eine innermolekulare Umlagerung der ungesättigten Bindungen ein und eine weitere Abspaltung von Bruchstücken an gesättigten C—C-Bindungen, wodurch gesättigte und ungesättigte niedermolekulare gasförmige Kohlenwasserstoffe entstehen. Das schematische Beispiel der Zersetzung von Dekan, C₁₀H₁₂ soll dies näher erläutern, wobei jedoch verschiedene Zwischenreaktionsmöglichkeiten bestehen und die gasförmigen endgültigen Zersetzungsprodukte durch Unterstreichung besonders gekennzeichnet sind:



Im einzelnen ist der Verlauf der Spaltungsreaktionen von der Temperatur und vor allem von den äußeren Bedingungen abhängig. In der Gasphase werden im allgemeinen Spaltstücke gebildet, bei heterogen verlaufenden Wandreaktionen an keramischen, metallischen oder Kohlenstoffoberflächen wird dagegen eine weitergehende Zersetzung derselben bis zur Ausscheidung von freiem Kohlenstoff gefördert.

Nach Untersuchungen von Bunte und Lang¹⁾ verhalten sich hierbei Schamotte- und Koksoberflächen nahezu gleichwertig. Bemerkens-

¹⁾ Gas- und Wasserfach 78, 73, 98 (1935).

wert ist jedoch die Wirkung von Uranoxydoberflächen im Sinne einer erwünschten Erhöhung der Gesamtausbeute an Methan und dessen Homologen und einer geringen Erhöhung der Heizwertausbeute: Das Methanausbringen wird bei 800° um 12—15%, das Heizwertausbringen um etwa 5% gesteigert, während die Bildung von schweren, ungesättigten Kohlenwasserstoffen vermindert wird.

Die Bewertung eines Gasöls zur Vergasung erfolgte früher nach der Siedeanalyse und dem spezifischen Gewicht. Allgemein gilt auch jetzt noch, daß die Eignung eines Gasöls bei gleichem Siedeverlauf mit abnehmendem spezifischem Gewicht zunimmt, bei gegebenem spezifischem Gewicht dagegen mit steigendem mittleren Siedepunkt abnimmt. Dies beruht auf dem Anstieg des spezifischen Gewichts der Kohlenwasserstoffe mit zunehmendem ungesättigtem Charakter derselben. Wesentlich genauere Einblicke für die Eignung eines Gasöls erhält man durch die Bestimmung der Hempelschen Effektzahl, d. h. des Produktes der Gasmenge/100g Öl und dem oberen Heizwert des Gases in kcal/m³.

Das größte Gasausbringen weisen die gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe auf, die thermisch nur wenig beständig sind. Nur wenig verschieden von diesen sind die einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Stärker ungesättigte Kohlenwasserstoffe neigen infolge ihres geringeren Wasserstoffgehaltes zu einer vermehrten Kohlenstoffausscheidung. Aromatische Kohlenwasserstoffe sind bei der durchschnittlichen Vergasungstemperatur von 800° noch ziemlich stabil, bei diesen tritt noch keine Sprengung des Benzolringes, sondern nur eine Abspaltung von Seitenketten ein, so daß vornehmlich Ölgasteer gebildet wird. Die thermische Beständigkeit der Naphthenkohlenwasserstoffe steht etwa in der Mitte zwischen den aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Auf diese Verschiedenheit des Verhaltens der einzelnen Kohlenwasserstoffe gründen sich die Methoden zur Bewertung von Gasölen nach ihrer chemischen Zusammensetzung, von denen die bekannteste die von Griffith¹⁾ ist.

An Stelle der zeitraubenden, aber die zuverlässigsten Werte ergebenden Vergasungsversuche im Laboratoriumsmaßstab hat Holmes²⁾ die Ermittlung einer Wertzahl y unter Einbeziehung des spezifischen Gewichtes s , der Kennziffer K (mittlere Siedetemperatur) und der Dispersion H ($n_f - n_c$) des Gasöls gemäß der Formel

$$y = \frac{K(1-s)s}{H}$$

vorgeschlagen. Nach Untersuchungen von Schläpfer und Schaffhauser³⁾

¹⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 47, T 21 (1928).

²⁾ Ind. Eng. Chem. 24, 325 (1932).

³⁾ Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern 13, 125, 159, 193 (1933).

besteht zwischen der Hempelschen Effektzahl und der Holmesschen Wertzahl gute Übereinstimmung. Im einzelnen wurde von diesen Verfassern zum größten Teil in Bestätigung älterer Arbeiten anderer Bearbeiter über den Einfluß der Vergasungsbedingungen auf die Ölgasausbeute folgendes festgestellt:

Der Verlauf der Vergasung wird vor allem durch die Temperatur und Erhitzungsdauer (Ölzuströmungsgeschwindigkeit) bestimmt. Die Gasausbeute nimmt bei von 650—800° ansteigender Temperatur infolge stärkerer Zersetzung zu, der Heizwert fällt infolge stärkerer Wasserstoffbildung ab. Bei gleichbleibender Temperatur und zunehmender Ölmenge in der Zeiteinheit steigt der Heizwert des Gases an, während die Gasausbeute sich vermindert.

Der Höchstwert der Hempelschen Effektzahl liegt bei einer Temperatur von etwa 700—750°, wobei je nach den sonstigen Bedingungen eine bestimmte Zulaufgeschwindigkeit für das Öl eingehalten werden muß.

Der bei der Vergasung als Nebenprodukt gebildete Teer wird in seinen physikalischen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung ebenfalls wesentlich von der Vergasungstemperatur und den Strömungsverhältnissen beeinflusst. Niedrig siedende Gasöle ergeben Teere von geringerem durchschnittlichem Molekulargewicht und geringerer Dichte als hochsiedende Ausgangsöle. Die gebildete Öltermenge nimmt ferner mit steigender Temperatur infolge stärkerer Zersetzung und vermehrter Ölkohlebildung ab, während das spezifische Gewicht und der Pechgehalt des Ölteers ansteigt.

Diese im obigen aufgeführten Abhängigkeiten der Ölgasausbeute gelten im wesentlichen auch bei der Ölkarbonation von Wassergas; in Gegenwart von Wasserstoff wird jedoch die Ausbeute an gasförmigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere an gesättigten aliphatischen wesentlich erhöht. Einzelheiten hierüber finden sich in Band II im Abschnitt »Doppelgaserzeuger«.

Die Erzeugung des Ölgases erfolgt für kleinere Leistungen bis zu 50 m³/h Gas in Retorten, für größere Leistungen in Generatoren. Technisch gliedert sich die Vergasung in drei Abschnitte: 1. die Vergasung des Öls oder Teers, 2. die Kühlung und Reinigung des Rohgases und 3. die Pressung des gereinigten Gases.

Bei dem Retortenbetrieb erfolgt die Vergasung kontinuierlich, so daß als Rohstoff nur Gasöl oder destillierter Schwelteer Anwendung finden kann. Als Retorten dienen solche aus Spezialgußeisen, die in einem Ofen aus feuerfesten Steinen so eingebaut sind, daß die Retortenköpfe aus dem Ofen herausragen. Zwei übereinander gelagerte und miteinander verbundene Retorten bilden jeweils eine Einheit (vgl. die Abb. 40). Die obere Retorte, in deren Innerem sich eine Ölaufang- und Verdampfungsschale befindet, wird auf eine Temperatur von etwa 600—700°, die untere etwa 100° höher erhitzt. Bei Doppelöfen sind zwei

derartige Retortenpaare in einer Ofeneinheit vereinigt. Die Retortenfläche wird je 11 stündliche Ölvergasungsleistung auf etwa $0,15 \text{ m}^2$ bemessen. Bei Zwei-Retortenöfen sind jeweils zwei oder drei Einheiten in einem geschlossenen Block zusammengefaßt, Vier-Retortenöfen bilden stets einen Block für sich.

Die Beheizung der Retorten erfolgt allgemein mit Koksrostfeuerung, wobei zur Kühlung der Roststäbe und zur Lockerung der Schlacke unter dem Rost ein schmiedeeisernes Wasserschiff eingebaut ist. Die Feuerung ist vorn durch eine Feuertür abgeschlossen; die zur Verbrennung notwendige Luft wird zum Teil unter dem Rost zugeführt, zum Teil als Zusatzluft durch beiderseits neben der Feuerung angeordnete Regelschieber in den Verbrennungsraum geleitet. Die Öfen sind durch einen Rauchgassammelkanal mit dem Schornstein verbunden. Die Einstellung der zulaufenden Ölmenge und der Heiztemperatur der Retorten hat so

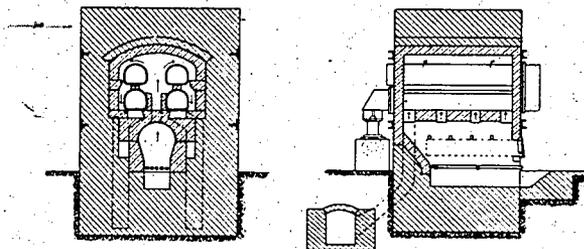


Abb. 40. Doppelretortenofen zur Ölgaserzeugung.

zu erfolgen, daß das Rohgas eine hellbraune Farbe aufweist und der Ölteer schwarz und dünnflüssig ist. Dunkelbraunes Rohgas weist auf eine zu weit gehende, weißes Rohgas auf zu geringe Zersetzung des Gasöls hin.

Die Betriebsdauer der Retortenöfen wird auf 24 Stunden bemessen, daraufhin wird die Abscheidung des Koks in den Retorten nach Abschaltung der Vorlage durch Ausbrennen beseitigt und die Vergasung von neuem begonnen.

Der von dem Gas mitgeführte Teer wird zum größten Teil in einer mit Wasser gefüllten Vorlage, durch die das Gas seinen Weg nehmen muß, abgeschieden, der Rest in nachgeschalteten Luft- und Wasserkühlern. Als Sicherheitsgefäß befindet sich in der Rohgasleitung ferner ein Sicherheitstopf (Teerkasten), in dem das Gas bei Druckerhöhung über das höchstzulässige Maß durch eine Wassertauchung nach einem durch das Dach des Ofenhauses geführten Entlüftungsrohr durchschlägt.

Für die Erzeugung größerer Leistungen von Ölgas wird jetzt allgemein das periodisch arbeitende Generatorverfahren (vgl. Abb. 41 a und b) angewendet, bei dem das Gasöl durch den preiswürdigeren Schwelteer ersetzt werden kann. Eine derartige Einheit besteht im

wesentlichen zunächst aus zwei hintereinandergeschalteten Generatoren aus Kesselblech, die mit Schamottesteinen ausgesetzt sind. Am Kopf der beiden Generatoren befinden sich jeweils Einspritzvorrichtungen für den vorgewärmten Urteer. Die Vorwärmung des Vergasungsgutes erfolgt regenerativ durch das den Generator verlassende heiße Rohgas.

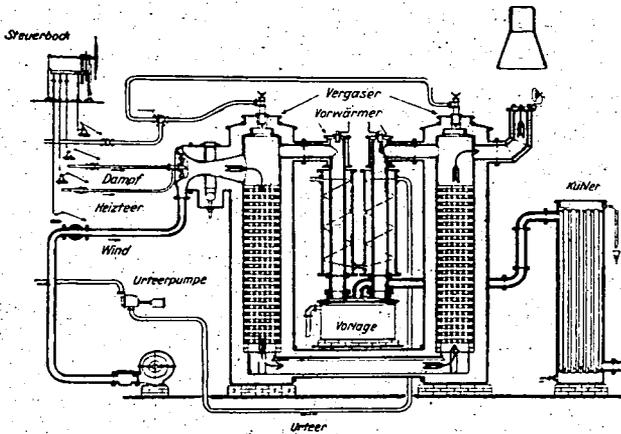


Abb. 41 a. Ölgaserzeugung im Generator. Heißblaseperiode.

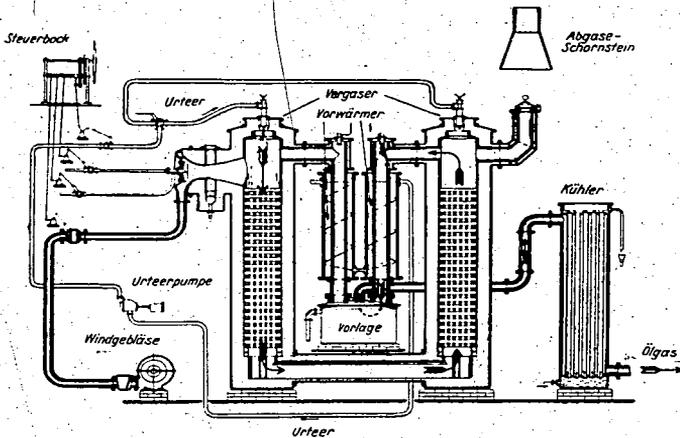


Abb. 41 b. Ölgaserzeugung im Generator. Gaseperiode.

Die Generatoren werden zunächst durch Verbrennen von als Nebenprodukt gebildetem Ölteer mit eingeblasener Gebläseluft auf 750—850° aufgeheizt, wobei die Abgase durch einen Schornstein abgeführt werden.

Nach Umstellung wird vorgewärmter Urteer in den ersten Generator, schließlich in den zweiten Generator eingespritzt. Die Öl- und Urteernebel werden auf den heißen Gittersteinen zu Ölgas zersetzt, das Gas dient zur Vorwärmung des Gasöls oder Urteers und wird anschließend in gleicher Weise wie bei dem Retortenverfahren gekühlt und von Teernebeln befreit. Nachdem die Temperatur in den Generatoren auf 650 bis 700° abgefallen ist, wird die Ölzuführung abgestellt und die noch in den Generatoren befindlichen Gase werden mit Wasserdampf in die Kühler übergespült. Anschließend erfolgt ein erneutes Aufheizen der beiden Generatoren, wobei das Teer-Luft-Verhältnis derart gewählt wird, daß der zwischenzeitlich auf den Gittersteinen abgeschiedene Koks ebenfalls mitverbrannt wird. Nach Erreichung der notwendigen Zersetzungstemperatur wird erneut auf Vergasung umgestellt. Die Steuerung der Generatoren und Ventile erfolgt zwangsläufig auf einer Arbeitsbühne durch Drehen eines Handrades, wobei gleichzeitig durch selbsttätige Verriegelungen falsche Schaltungen verhindert werden. Das rohe Ölgas wird nach rekuperativer Vorwärmung des Vergasungsmaterials durch eine Tauchvorlage, die ein Eindringen von Verbrennungsabgasen in die weitere Gasreinigung verhindern soll, abgeleitet.

Die Vorratsbehälter für das Gasöl bzw. den Urteer sind außerhalb der Gebäude unterirdisch angelegt. Von diesen wird das Öl in einen im Ofenhaus befindlichen Zwischenbehälter gepumpt, aus dem es entweder den Retorten zugeleitet oder mittels Druckpumpen den Einspritzdüsen der Generatoren zugeführt wird. Die Gaserzeuger, Gasreiniger und Gassammelbehälter müssen gemäß feuerpolizeilichen Vorschriften je in getrennten Räumen untergebracht werden. Der arbeitstäglich durchsatz in einer Generatoranlage beträgt etwa 20—25 t Urteer.

Bei Retortenbetrieb wird das Gas unter seinem eigenen Druck der Gasreinigung zugeleitet, bei Generatorenbetrieb wird das Gas mittels eines Gassaugers und Umlaufreglers zunächst in einem Zwischengasbehälter gesammelt und dann der Reinigung zugeführt.

Die Reiniger bestehen aus gußeisernen Kästen mit schmiedeeisernen Deckeln, die durch Wassertauchung abdichten. In diesen befinden sich Holzhorsten, auf denen übliche Gasreinigungsmasse ausgebreitet ist, um das Gas von Schwefelwasserstoff zu befreien. Anschließend wird das Gas in einem nassen Gasmesser gemessen und in einem Gasbehälter gesammelt.

Die Gasausbeute beträgt bei beiden Verfahren etwa 50—60 m³ Ölgas, 25—30 kg Ölteer und 4—6 kg Koks je 100 kg Gasöl bzw. nur 40 m³ Ölgas und vermehrten Öl- und Koksanfall bei der Vergasung von Urteer. Bei Generatorenbetrieb werden davon für das Aufheizen der Generatoren etwa 15 kg Ölteer benötigt.

Die Zusammensetzung des Ölgases ist durchschnittlich etwa folgende:

Zahlentafel 20.

Durchschnittliche Zusammensetzung von Ölgas.

Kohlendioxyd	0,5—2%	Methan	30—45%
Kohlenwasserstoffdämpfe	15—30%	Äthan	5—15%
Olefine	0—0,5%	Stickstoff	2—6%
Sauerstoff	0,1—1%	spez. Gewicht	0,6—0,9
Kohlenoxyd	2—10%	organisch geb. S	25—30 g/100 m ³
Wasserstoff	10—30%		

Der obere Heizwert des Ölgases schwankt je nach den Vergasungsbedingungen zwischen 8000 und 11000 kcal/Nm³, der untere Heizwert zwischen 7200 und 10000 kcal/Nm³.

Bei der Vergasung von Schwelteer ist darauf zu achten, daß dieser möglichst frei von sauren Bestandteilen ist, da diese in der Hauptsache nur Kohlenoxyd und Wasserstoff zu bilden vermögen und der Anteil der Methankohlenwasserstoffe im Ölgas sehr stark zurückgeht. So erhielt Müller¹⁾ bei der Vergasung von Gasöl, Phenolen und Gasöl-Phenolgemischen bei 750° folgende Ausbeute an den wichtigsten Inhaltsstoffen des Ölgases:

Zahlentafel 21.

Ausbeute an Ölgas aus verschiedenen Ausgangsölen.

	Gasöl	Phenol	Kreosot	50% Gasöl 50% Kreosot
Gebildetes Gasvolumen l/kg	446,8	648,1	603,0	460,0
Gaszusammensetzung				
Methan %	49,1	9,0	19,1	40,3
Äthylen %	39,6	1,3	1,5	16,9
Wasserstoff %	9,6	58,9	50,2	25,9
Kohlenoxyd %	1,7	30,8	29,2	16,9

Der Ölgasteer besitzt im wesentlichen aromatischen Charakter, ebenso enthält das Ölgas bereits etwa 1—2% aromatische Kohlenwasserstoffe, die sich jedoch bei der Verdichtung des Ölgases auf 10—15 at in flüssiger Form ausscheiden. Ein derartiges Ölgaskondesat enthält nach H. Bunte²⁾ etwa 70% Reinbenzol, 15% Toluol, 5% Xylol und 10% aliphatische, zumeist ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Der eigentliche dem Steinkohlenteer nach Geruch und Aussehen sehr ähnliche, nur dünnflüssigere Ölgasteer besitzt nach Würth³⁾ etwa folgende Zusammensetzung:

¹⁾ Journ. f. Gasbel. 41, 221 (1898).

²⁾ Journ. f. Gasbel. 36, 442 (1893).

³⁾ Diss. München 1904.

Zahlentafel 22.

Durchschnittliche Zusammensetzung von Ölgasteer.

Benzol	1,0 ^o / _o	Naphthalin	4,9 ^o / _o
Toluol	2,0 ^o / _o	Rohanthrazen	0,6 ^o / _o
Xylole	1,3 ^o / _o	Phenole	0,3 ^o / _o
Unges. Kohlenwasserstoffe < 150 ^o	1,0 ^o / _o	Basen	Spur
Öle von 150—200 ^o	1,5 ^o / _o	Asphalt	22,0 ^o / _o
» » 200—300 ^o	26,6 ^o / _o	freier Kohlenstoff	20,5 ^o / _o
» » 300—360 ^o	12,6 ^o / _o	Wasser (neutral)	4,0 ^o / _o

Bei niedrigeren Vergasungstemperaturen steigt der Gehalt an Neutralölen aliphatischen Charakters, bei höheren Temperaturen der Anteil an Naphthalin, Anthrazen, Asphalt und freiem Kohlenstoff an. Die Aufarbeitung des Ölgasteeres dem Generatorenbetrieb als Heizöl benötigt wird, in den Steinkohlenteerdestillationsbetrieben.

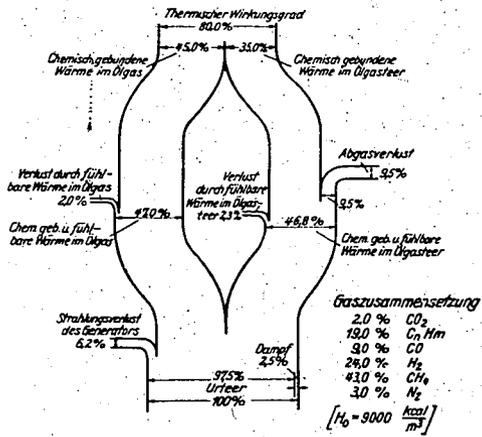


Abb. 42. Wärmeflußdiagramm für die Ölgaserzeugung im Generator aus Urteer.

Der Vergasungswirkungsgrad beträgt bei der Verwendung von Gasöl 60—65%, bei Urteer etwa 45%, der thermische Wirkungsgrad etwa 80%. Die Wärmebilanz im letzteren Fall ist aus dem nebenstehend wiedergegebenen Wärmeflußdiagramm ersichtlich (Abb. 42).

In seiner ursprünglichen Zusammensetzung findet das Ölgas heute kaum Anwendung. Früher diente es in beschränktem Maße

als »Leuchtgas« infolge seines hohen Gehaltes an Kohlenwasserstoffen.

Die Herstellung von Ölgas ist jetzt fast ausschließlich auf die Ölgaswerke der Eisenbahnen beschränkt, soweit diese nicht ihren Wagenpark bereits auf elektrische Zugbeleuchtung umgestellt haben. In Deutschland bestanden im Jahre 1936 bei der Deutschen Reichsbahn noch 40 von der Fa. J. Pintsch A.-G., Berlin betriebene Ölgaswerke, die jedoch ihre Ölgaserzeugung von Jahr zu Jahr einschränken.

Die Ölgaserzeugung ist im allgemeinen über Jahrzehnte in der oben beschriebenen Form durchgeführt worden. Soweit jedoch an das Gas andersartige Anforderungen gestellt werden, hat es in einzelnen Fällen Abänderungen erfahren. So erzielte die Californian Light and Fuel Co.,

San Francisco¹⁾, durch Überhitzen des Ölgases nach Zumischung von Wasserdampf auf 900° eine Stabilisierung desselben und eine erhebliche Erhöhung des Gehaltes an Wasserstoff und Methan zuungunsten der höheren Kohlenwasserstoffe, so daß es in seinem Heizwert und spezifischem Gewicht dem eines reinen Steinkohlengases recht nahe kam: 2,0% CO₂, 8,0% sKW, 0,2% O₂, 4,0% CO, 49,0% H₂, 32,0% CH₄, 4,8% N₂, H_o = 5910 kcal/m³, spez. Gewicht 0,426. Der Ölverbrauch je m³ Gas war etwa 1,5—2 l Schweröl oder Ölrückstände, die Größe der einzelnen Anlagen, die zwischenzeitlich sämtlich wieder stillgelegt worden sind, betrug 1000—30 000 m³/Tag.

Nach Jones²⁾ erreichte man die gleiche Wirkung dadurch, indem in auf 900° überhitzte Generatoren nach Ausblasen der Rauchgase mit Wasserdampf zunächst bereits gebildetes Ölgas eingeleitet wurde. Dieses zerfiel an dem überhitzten Mauerwerk unter weitgehender Wasserstoffbildung. Bei dem nachfolgenden Einspritzen von Gasöl wirkte der Wasserstoff daraufhin als Schutzgas gegen eine zu weitgehende Zersetzung, so daß ein Ölgas der nachfolgenden Zusammensetzung entstand: 2% CO₂, 6% sKW, 0,1% O₂, 5,0% CO, 40,4% H₂, 40,4% CH₄, H_o = 6340 kcal/m³, spez. Gewicht 0,44.

Der umgekehrte Weg, d. h. eine möglichst weitgehende Schonung des Gasöls unter tunlicher Vermeidung der Bildung von Wasserstoff wurde bei dem Peeblesverfahren³⁾ erzielt. Bei diesem erfolgte die Vergasung des Gasöls bei 500—550°, so daß kaum aromatische Teerkohlenwasserstoffe entstanden. Das in erheblichem Maße Kohlenwasserstoffdämpfe enthaltende Rohgas wurde zwecks Entfernung derselben mit frischem Gasöl ausgewaschen und dieses in die Vergasungsretorten zurückgeleitet, so daß sich als Endprodukte nur Ölgas und Koks bildeten. Die Gasausbeute betrug 54 m³/100 l Öl, die Menge des Koksrückstandes etwa 26 Gew.-%.

Die Ausbeute bei dieser schonenden Vergasung, die bis vor wenigen Jahren von der Deutschen Blaugasgesellschaft, Augsburg, für die Herstellung des Blaugases angewandt wurde, betrug etwa 30—40 kg Blaugas, 5—6 kg Benzin, 5—6 kg nicht kondensierbare Gase und 50—55 kg Teer.

Das Ölgas, das für die Beleuchtung von Eisenbahnwagen Anwendung findet, wird nach seiner Speicherung in einem Zwischengasbehälter mittels schnellaufender Pumpen zunächst auf 10—12 at verdichtet, um die im Gas enthaltenen Dämpfe von Benzolkohlenwasserstoffen (etwa 15 l flüssig je 100 m³ Gas) abzuscheiden. Anschließend wird das Gas in geschweißten zylinderförmigen Stahlblechkesseln gespeichert und aus diesen in die Vorratsbehälter der Wagen abgefüllt.

¹⁾ Journ. f. Gasbel. 57, 139 (1914).

²⁾ Gas Age Record 1913, 58.

³⁾ W. Young und A. Bell, Journ. f. Gasbel. 37, 305 (1894).

Für den Versand des Ölgases nach entfernter gelegenen Verbrauchsstätten, wie zur Seezeichenbeleuchtung und in einzelnen Fällen auch als Gewerbegas, wird das Ölgas in Flüssiggas und Permanentgas zerlegt. Das letztere besteht vornehmlich aus Wasserstoff und den nicht kondensierbaren Kohlenwasserstoffen Methan, Äthan und Äthylen, soweit diese nicht in dem Flüssiggas gelöst werden. Dieser Industriezweig hat infolge des starken Vordringens der Flüssiggase Gasol, Propan und Butan jedoch stark an Bedeutung verloren und seine Herstellung ist in Deutschland zum überwiegenden Teil bereits ganz aufgegeben worden.

Für die Verflüssigung wird das von Kohlenwasserstoffdämpfen durch Verdichtung befreite Ölgas nach Auswaschen des Kohlendioxids und Trocknung durch Druckerhöhung auf 100 at etwa zur Hälfte verflüssigt. Das Kondensat (Blaugas) stellt eine wasserhelle Flüssigkeit mit einer mittleren Siedetemperatur von -60° und einem spez. Gewicht von 0,5—0,55 dar. Seine durchschnittliche Zusammensetzung beträgt etwa 0—2% CO_2 , 50—60% sKW, 0—0,5% CO , 0—5% Wasserstoff und 30—40% Paraffinkohlenwasserstoffe. Der Heizwert (H_0) beträgt 15000 bis 16500 kcal/m³, das spezifische Gewicht des Gases etwa 0,80—0,85.

Die Umfüllung des Gases aus den Vorratsbehältern in die Versandflaschen erfolgt in flüssigem Zustand. Bei seiner Verwendung wird es auf 6 at entspannt und geht dabei wieder in den gasförmigen Zustand über.

F. Benzin-Luftgas.

Benzin-Luftgas, in einem bestimmten Verhältnis mit Benzin oder anderen Kohlenwasserstoffen angereicherte Luft, stellt ein Brenngas dar; das früher eine gewisse, zumeist aber nur örtliche Bedeutung besaß. Je nach der Art des verdampften Brennstoffs wurde es als Ärogen- oder auch als Benoid- oder Pentaïrgas bezeichnet. Seine Herstellung beruht auf folgendem Prinzip.

Bei Zugabe einer leichtflüchtigen brennbaren Flüssigkeit zu Luft sättigt sich diese mit dem Dampf an. Dabei wird zunächst der Zündbereich des Brenndampf-Luftgemisches, d. h. das Gebiet zwischen der unteren und der oberen Explosionsgrenze erreicht, ein Konzentrationsbereich, der naturgemäß nicht für eine technische Verwendung in Betracht kommt. Bei einer noch stärkeren Aufsättigung der Luft mit Dampf wird daraufhin die obere Zündgrenze überschritten und man erhält ein ruhig abbrennendes Brenndampf-Luftgemisch. Als Vergasungsmittel kommen dabei alle brennbaren Flüssigkeiten in Betracht, deren Dampfspannung bei den niedrigsten in Betracht kommenden Temperaturen noch oberhalb der oberen Zündgrenze liegt, also vor allem Leichtbenzin, d. h. ein Gemisch von Pentan und Hexan sowie von deren

Isomeren. Benzolkohlenwasserstoffe eignen sich weniger hierfür, da deren Dampfdruck wesentlich geringer ist.

Am verbreitetsten ist die Anwendung von leichtem Petroleumbenzin, dessen Siedebereich zwischen 30 und 90° liegt und dessen spezifisches Gewicht im Winter 0,65, im Sommer 0,70 nicht überschreiten soll. Die wichtigsten Inhaltsstoffe des Petroleumbenzins sind die isomeren Pentane und Hexane mit folgenden Eigenschaften:

Zahlentafel 23. Physikalische Eigenschaften von Pentan- und Hexankohlenwasserstoffen.

Kohlenwasserstoff	Formel	Spez. Gew. $D_{\frac{20}{4}}$	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C
Pentan C ₅ H ₁₂ . . .	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	0,631	—130	36
	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃	0,621	—160	31
	(CH ₃) ₄ · C	—	— 20	9,5
Hexan C ₆ H ₁₄	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	0,660	— 94	69
	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ CH ₃	0,654	—	60
	(CH ₃ CH ₂) ₂ CH CH ₃	0,668	—	64
	(CH ₃) ₂ CH CH(CH ₃) ₂	0,666	—135	58
	(CH ₃) ₂ C(CH ₂ CH ₃) ₂	0,649	— 98	50

Daneben enthält das Petroleumbenzin wechselnde Mengen Heptane und zuweilen noch Oktane, deren Dampfdrucke jedoch wesentlich geringer sind.

Der Sättigungsdruck des Pentandampfes bei 0° C beträgt beispielsweise 183 Torr; die Luft vermag somit bei 0°

$$\frac{183}{760} \cdot 100 = 24,1 \text{ Vol.-%,}$$

das sind 774 g/Nm³ Luft aufzunehmen. Die obere Zündgrenze (Explosionsgrenze) des Pentan-Luftgemisches (vgl. Bd. 6, 1. Teil, S. 119) ist somit um ein Mehrfaches überschritten. Unter Zugrundelegung eines oberen Heizwertes von 11620 kcal/kg Pentandampf errechnet sich für ein derartiges Pentan-Luftgas der obere Heizwert zu 8995 kcal/Nm³.

Im Gegensatz dazu besitzt *n*-Hexan bei 0° C einen Sättigungsdruck von nur 45 Torr, dies entspricht einer Anreicherungsmöglichkeit der Luft für *n*-Hexandampf von 5,92%, mithin ist die obere Zündgrenze dieses Gemisches noch nicht überschritten, das Dampf-Luftgemisch ist vielmehr explosiv. Bei Benzol ist die Aufsättigung der Luft noch erheblich geringer.

Wie bereits weiter oben ausgeführt worden ist, besteht das für die Herstellung des Benzin-Luftgases dienende Petroleumbenzin aus einem Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe. Bei diesem setzt sich der Gesamtdampfdruck aus der Summe der Einzeldrucke der Inhaltsstoffe zusammen, deren Höhe wiederum gemäß dem Plankschen Gesetz

von ihrer Konzentration im Benzin abhängig ist. Die einzelnen Bestandteile des Gemisches verdampfen demnach nicht etwa nacheinander gemäß ihren verschiedenen ansteigenden Siedetemperaturen, sondern zumindest zum Teil gleichzeitig, nur die leichtsiedenden in stärkerem Maße als die schwerersiedenden. Die während der Verdampfung zurückbleibende Flüssigkeit reichert sich daher, wenn sie im Überschuß vorhanden ist, allmählich mit den höhersiedenden Kohlenwasserstoffen an. Gleichzeitig vermindert sich, wenn kein neues Benzin zugeführt wird, der Gehalt der Luft an Kohlenwasserstoffdämpfen. Bei einer derartigen Betriebsweise würde daher das Benzin-Luftgas in seiner Zusammensetzung und in seinem Heizwert Schwankungen unterliegen, indem der letztere jeweils bis zur erneuten Zugabe von frischem Benzin in das Luftsättigungsgefäß abfiel. Hinzu kommt, daß das Benzin infolge Wärmezuges durch die benötigte Verdampfungswärme sich stark abkühlen und damit die Dampfspannung weiterhin erniedrigt würde.

Die Aufsättigung der Luft mit Benzindämpfen für die Herstellung eines Benzin-Luftgases ist daher an die folgenden Bedingungen gebunden. Die Zugabe des Petroleumbenzins (Leichtbenzin) soll laufend und gleichmäßig entsprechend der durch den Sättiger durchgesetzten Luftmenge erfolgen. Die Flüchtigkeit des Benzins soll so groß sein, daß in keinem Teil der Leitung des Benzin-Luftgases infolge einer Abkühlung durch atmosphärische Einflüsse eine Wiederausscheidung von flüsigem Benzin stattfinden kann. Das Sättigungsgerät soll mit der Außenatmosphäre in einer gut wärmeleitenden Verbindung stehen, um die Verdampfungswärme des Benzins durch Wärmezuführung aus der Atmosphäre auszugleichen. Das zur Vergasung gelangende Benzin soll in einem möglichst engen Bereich sieden und keine höhermolekularen Anteile aufweisen, die als Rückstand im Luftsättiger verbleiben und wiederum auf Leichtbenzin lösend einwirken. Das Benzin darf ferner keine Diolefin- oder sonstigen verharzbaren Kohlenwasserstoffe enthalten, die zu harzartigen Ausscheidungen und damit zu Störungen Anlaß geben könnten.

Die technische Durchführung der Herstellung von Benzin-Luftgas geschieht wie folgt. Die als »Trägergas« benötigte Luft wird nach Trocknung durch Chlorkalzium, um die Ausscheidung von wäßrigem Kondensat in der Rohrleitung zu vermeiden, mittels eines Verdichters in einen Windkessel als Ausgleichsbehälter gedrückt. Die Steuerung des mit Heißluft, elektrisch oder mittels eines Gewichtsmotors angetriebenen Luftkompressors erfolgt derart, daß dieser bei Unterschreitung eines Mindestdruckes an- und bei Überschreitung eines Höchstdruckes selbsttätig ausgeschaltet wird. Die Luft durchstreicht daraufhin den Sättiger, in dem ihr eine je nach dem Luftvolumen durch eine Schöpfvorrichtung entsprechend eingestellte Benzinmenge feinverteilt oder in einem Zick-

zackweg entgegenfließt und verdampft. Etwaige nicht verdampfte Benzinreste werden über einen gesicherten Überlauf abgeführt. Das Benzin-Luftgas wird in einem weiteren Ausgleichsbehälter, um stoßweise Belastungen abzufangen, gesammelt und anschließend durch Verteilleitungen den Verbrauchsstellen zugeführt.

Die Sättigung der Luft mit Leichtbenzin erfolgt zumeist mit etwa 250—280 g/m³, so daß das Luftgas etwa 7,5—8% Benzindämpfe enthält und einen Heizwert von etwa 3000 kcal/m³ besitzt. Bei einer höheren Aufsättigung besteht die Gefahr einer Kondensation von Benzindämpfen, bei einer geringeren die Möglichkeit der Bildung zurückschlagender explosiver Dampf-Luftgemische.

Das Anwendungsgebiet des Benzin-Luftgases erstreckt sich vor allem als Leuchtgasersatz auf Gasverbraucher, die keiner Stadtgasversorgung angeschlossen sind. Dies gilt beispielsweise für abgelegene Gasthöfe, Landhäuser, sehr kleine Gemeinden, aber auch für gewerbliche Kleinbetriebe, insbesondere von Glasbläsereien und als Laboratoriumsgas von abgelegenen Fabrikanlagen.

Das weitgehende Vordringen der Elektrizitätsversorgung auch in schwach besiedelte Gegenden hat weitgehend zu einem Aufgeben der in Betrieb befindlichen Benzin-Luftgasanlagen geführt.

Die an sich geringe Bedeutung des Benzin-Luftgases ist durch das Flüssiggas (Gasol, Propan- und Butangas) noch weiter stark vermindert worden, so daß zur Zeit eine Neuerrichtung derartiger Anlagen nur in besonders gelagerten Fällen noch in Betracht kommen könnte. Daher hat die überwiegende Zahl der Firmen, die früher Benzin-Luftgasanlagen erstellten, den Bau derselben eingestellt.

Im Ausland ist dem Benzin-Luftgas ferner ein scharfer Wettbewerb im Butan-Luftgas entstanden, das an anderer Stelle ausführlich besprochen ist (vgl. S. 99). Das letztere besitzt vor allem den Vorteil, daß mit Butan infolge seiner niedrigen Siedetemperatur ein Gas-Luftgemisch von einem wesentlich höheren Heizwert eingestellt werden kann, dessen Brenneigenschaften daher denen des Benzin-Luftgases erheblich überlegen sind.

G. Luftverflüssigung.

Zahlreiche, weitausgedehnte Untersuchungen haben ergeben, daß die Zusammensetzung der Luft überall auf der Erdoberfläche nahezu gleich ist. Die beiden wichtigsten Bestandteile derselben sind Sauerstoff und Stickstoff neben geringen Mengen an Edelgasen. Der Sauerstoffgehalt zeigt im einzelnen Schwankungen zwischen 20,4 und 21,0%, im Mittel beträgt er 20,93 Vol.-%. Nur in Städten und Industriegegenden vermag er zugunsten eines höheren Kohlenoxyd- und Kohlendioxydgehaltes noch

stärker abzufallen. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Luft ist folgende:

Zahlentafel 24. Durchschnittliche Zusammensetzung der Luft.

Luftbestandteil	Vol.-%	Gew.-%	Luftbestandteil	Vol.-%	Gew.-%
Sauerstoff	20,93	23,1	Helium	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Stickstoff	78,03	75,6	Neon	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Kohlendioxyd	0,03	0,046	Krypton	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Wasserstoff	$5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	Xenon	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Argon	0,932	1,285			

Auf die Bedeutung des Sauerstoffgehaltes der Luft als Grundlage für alles Leben und die Verbrennungsvorgänge braucht in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen werden. Wichtig ist vor allem die Luft als eine der Grundlagen der Kältetechnik.

Sämtliche Gase, somit auch die Luft, können bei bestimmten Temperaturen unter einem gewissen Druck in den verflüssigten Zustand übergeführt werden, indem ihnen gleichzeitig Wärme entzogen wird. Bei einheitlichen Gasen entspricht unterhalb der kritischen Temperatur jedem Druck eine bestimmte Verflüssigungstemperatur. Bei Luft als einem Gemisch verschiedener Gasbestandteile erfolgt die Kondensation dagegen in einem Temperaturbereich, der durch die verschiedenen Verflüssigungstemperaturen des Sauerstoffs und Stickstoffs festgelegt ist; ein geringer Teil der Luft, der Wasserstoff und einige der Edelgase, werden sogar erst bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur verflüssigt. Im einzelnen sind die für die Verflüssigung der Luftbestandteile wesentlichen physikalischen Konstanten nachstehend zusammengefaßt wiedergegeben.

Zahlentafel 25.

Physikalische Eigenschaften der Bestandteile der Luft.

Luftbestandteil	Siedetemperatur bei 760 Torr in °C	Kritische Temperatur °C	Kritischer Druck at	Verdampfungswärme kcal/kg
Sauerstoff	— 182,97	— 118,8	49,7	50,9
Stickstoff	— 195,5	— 147,1	33,5	47,7
Kohlendioxyd	— 78	+ 31,0	72,9	137 (fest)
Wasserstoff	— 253	— 239,9	12,8	114
Argon	— 185,7	— 122,4	49,6	37,6
Helium	— 268,9	— 267,9	2,34	6,0
Neon	— 245,9	— 228,7	27,8	16
Krypton	— 151,7	— 62,5	56,1	27,4
Xenon	— 109,1	+ 16,6	60,1	24,0

Die kritische Temperatur der Luft beträgt $-140,7^{\circ}\text{C}$, der kritische Druck 38,4 at. Die Unkenntnis dieser Werte führte lange Zeit hindurch zu vergeblichen Versuchen, Luft bei nur wenig erniedrigter Temperatur durch

Anwendung sehr hoher Drucke in den flüssigen Zustand überzuführen. Als den ersten gelang es im Jahre 1877 Pictet und unabhängig davon Cailletet, Sauerstoff zu verflüssigen. Auf das von Pictet angewendete Verfahren gründete sich daraufhin die Arbeitsweise von Kammerlingh-Onnes, der das erste im Laboratoriumsmaßstab brauchbare Luftverflüssigungsverfahren schuf. Dieses beruht auf folgendes Prinzip.

Chlormethyldampf wird verdichtet, durch Kühlung mit Frischwasser verflüssigt, in einer Drossel entspannt und dabei infolge der benötigten Verdampfungswärme eine Temperatur von -87°C erzielt. Diese erste Kühlstufe wird dazu verwendet, verdichtetes Äthylengas zu verflüssigen, das nach seiner Entspannung eine Temperatur von -145°C erreicht. In der gleichen Weise wird in einer dritten Stufe verdichtete Luft teilweise nach Entspannung verflüssigt, wobei eine Temperatur von -193°C die unterste Grenze darstellt.

Dieses Verfahren eignet sich dennoch nicht für eine großtechnische Durchführung der Luftverflüssigung. Die Lösung dieser Aufgabe blieb C. von Linde¹⁾ vorbehalten. Linde verzichtete auf die Mitwirkung von Hilfskälteträgern, sondern erzielte die für die Verflüssigung benötigte Kälteleistung allein durch Ausnützung des Thomson-Joule-Effektes. Bei adiabatisch verlaufender Drucksenkung durch eine Drossel tritt bei fast sämtlichen realen Gasen infolge einer inneren Arbeitsleistung in dem technisch wichtigen Druck- und Temperaturbereich eine Abkühlung ein, die beispielsweise für Luft je 1 at Druckabfall bei 15°C 0,25° beträgt, mit steigendem Druck abnimmt, mit sinkender Temperatur stark zunimmt. Einzelheiten über die Größe dieses differentialen Thomson-Joule-Effektes in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Drucken²⁾ zeigt die nachstehende Abb. 43. Eine Inversion dieses Thomson-Joule-Effektes, d. h. der Umschlagspunkt von Abkühlung zu Erwärmung tritt bei Luft erst bei hohen Drucken und tiefer Temperatur auf.

Noch höher ist die Abkühlung bei Entspannung eines Gases in einer Expansionsmaschine, da hierbei dem Gas neben dem Thomson-Joule-Effekt weitere Energie in Form von Wärme durch die Arbeitsleistung gegen die Atmosphäre entzogen wird. Für Luft ergibt sich beispielsweise theoretisch unter Annahme einer kälteverlustfreien Entspannung unter Arbeitsleistung von 70 auf 1 at bei einer Anfangstemperatur von $+17^{\circ}\text{C}$ ein Temperaturabfall um 204°C . Praktisch läßt sich jedoch eine Wärmeeinstrahlung nicht ausschließen, so daß die wirklich erreichte Temperaturerniedrigung wesentlich hinter der theoretischen zurückbleibt. Die Entspannung des Gases in einer Expansionsmaschine ist das den Luftverflüssigungsverfahren von Heylandt und Claude zugrunde liegende Prinzip.

Bei dem Lindeschen Luftverflüssigungsverfahren in der einfachsten

¹⁾ DRP. 88 824.

²⁾ Vogel, Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurwesens H. 108/109 (1911); Hansen, Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurwesens H. 274 (1926).

Form seiner Ausführung (Abb. 44) wird die Luft stufenweise auf etwa 150—200 at verdichtet, die Verdichtungswärme durch Wasserkühlung abgeführt, in einem Gegenstromwärmeaustauscher mit entspannter kalter Luft stark gekühlt und in einem Drosselventil entspannt, wodurch sich ein Teil der Luft unter Anreicherung ihres Sauerstoffgehaltes verflüssigt. Der dabei erforderliche Energiebedarf für die Gasverdichtung kann durch Zwischenschaltung eines Mitteldruckkreislaufes, durch stärkere Vorkühlung oder gemeinsame Anwendung beider Möglichkeiten weitgehend ermässigt werden.

Das Prinzip der Einschaltung eines Mitteldruckkreislaufes zeigt die schematische Abb. 45. Die Luft wird stufenweise zunächst auf 50 at verdichtet, mit Frischwasser gekühlt und vereinigt sich mit der aus der Anlage zurückgeführten Mitteldruckluft, die ebenfalls nur auf 50 at entspannt worden ist. Die vereinigten Luftströme werden nunmehr auf 200 at verdichtet, wiederum mit Wasser gekühlt, in zwei

Gegenstromwärmeaustauschern mit der zurückgeführten kalten Mitteldruckluft und mit kalter entspannter Luft gekühlt und in einer ersten Drossel auf 50 at entspannt. Dabei findet eine teil-

weise Verflüssigung der Kaltluft statt, während der restliche Anteil, die

Mitteldruckluft, in einem Kreislauf zurückgeführt wird. Anschließend wird die verflüssigte Luft vollkommen entspannt, dabei verdampft ein Teil derselben wieder und wird

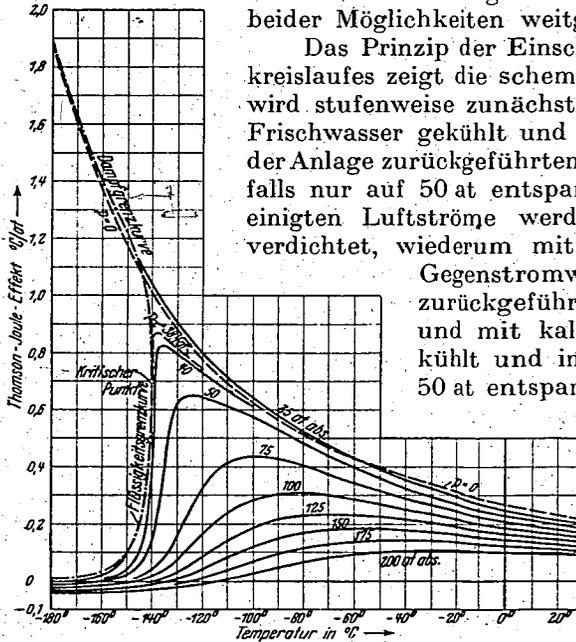


Abb. 43. Differenzieller Thomson-Joule-Effekt der Luft.

nach Abgabe seines Kälteinhaltes in den Gegenstromwärmeaustauschern in die Atmosphäre oder der Frischluft zugeleitet.

Der Kohlendioxyd- und Wasserdampfgehalt der Luft muß zuvor sorgfältig entfernt werden, um Ansätze und Verstopfungen in den Gegenstromwärmeaustauschern zu vermeiden. Zu diesem Zweck wird die Luft vor Eintritt in den Verdichter mit Natron- oder Kalilauge gewaschen. Die Hauptmenge des Wasserdampfes wird bei der Verdichtung der Luft kondensiert und in einem nachfolgenden Abscheider abgetrennt, in dem gleichzeitig die aus dem Kompressor mitgerissenen Öltröpfchen entfernt werden. Daran schließt sich eine Trocknung der verdichteten Luft durch festes gekörntes Kalziumchlorid an.

In Kleinanlagen genügt es, die verdichtete Luft durch Trockenflaschen zu leiten, die mit stückigem Kaliumhydroxyd gefüllt sind, das die Luft sowohl trocknet als auch von ihrem Gehalt an Kohlendioxyd befreit.

Wenn die Frischluft vorgekühlt werden soll, schaltet man zwischen den Verdichter und den Gegenstromwärmeaustauscher eine Ammoniakkältemaschine ein, wodurch die Eintrittstemperatur der Luft in diesem auf etwa -40 bis -50° herabgesetzt werden kann.

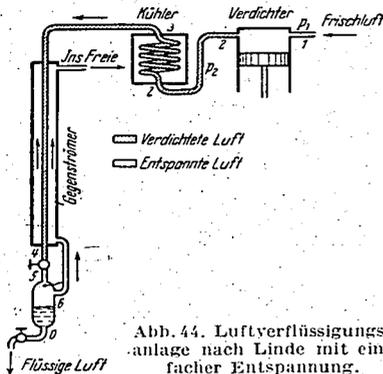


Abb. 44. Luftverflüssigungsanlage nach Linde mit einfacher Entspannung.

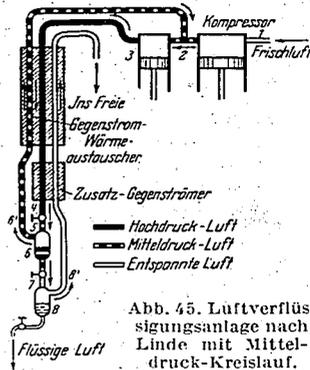


Abb. 45. Luftverflüssigungsanlage nach Linde mit Mitteldruck-Kreislauf.

Der Arbeitsaufwand für die Verflüssigung von 1 kg Luft nach dem Lindschen Verfahren unter Vergleich der verschiedenen Möglichkeiten ist von Hansen zu folgenden Werten berechnet worden:

Zahlentafel 26.

Arbeitsaufwand für die Verflüssigung von 1 kg Luft.

Betriebsart	Hochdruckluft at	Mitteldruckluft at	Eintrittstemperatur der Luft in den Wärmeaustauscher °C	Arbeitsaufwand PSh/kg Luft	Bemerkungen
a) Ohne Vorkühlung:					
Einfache Entspannung	50	—	15	8,46	
» »	100	—	15	5,17	
» »	200	—	15	3,38	
Mit Mitteldruckkreislauf	200	50	15	1,83	} 20% der Gesamtluft auf 1 at entspannt
b) Mit Vorkühlung:					
Einfache Entspannung	200	—	-50	1,63	
Mit Mitteldruckkreislauf	200	50	-50	1,07	} 35% der Gesamtluft auf 1 at entspannt

Die Luftmenge, die verflüssigt werden kann, läßt sich theoretisch aus dem Thomson-Joule-Effekt berechnen. Dabei wird vorausgesetzt, daß die bei der Luftverflüssigung gewonnene Kältemenge Q unter Annahme eines kälteverlustfreien Betriebes vollkommen in der flüssigen Luft enthalten ist. Diese Kältemenge Q ist gleich groß der Wärmemenge, die der gesamten verarbeiteten Luft zugeführt werden müßte, wenn diese bereits unmittelbar vor Eintritt in den Gegenstromwärmeaustauscher von dem Ausgangsdruck p_2 auf den Enddruck p_1 abgedrosselt und dabei wieder auf die Ausgangstemperatur t_1 aufgewärmt würde. Wenn mit Δt die bei der Entspannung in dem Drosselventil auftretende Abkühlung und mit c_p die spezifische Wärme von 1 kg Luft beim Druck p_1 bezeichnet werden, so ergibt sich die je 1 kg verflüssigte Luft erzeugte Kältemenge Q zu

$$Q = c_p \cdot \Delta t.$$

Damit wird die Kälteleistung durch den Wert Δt des Thomson-Joule-Effektes am warmen Ende des Gegenstromwärmeaustauschers bestimmt. Wenn also bei dem Verfahren die Entspannung bei wesentlich tieferer Temperatur vorgenommen wird und damit der Wert für den Thomson-Joule-Effekt (vgl. Abb. 43) ansteigt, so bedeutet dieses für die Kälteleistung dennoch keinen Gewinn. Der Wärmeaustausch in den Gegenstromaustauschern ist weitgehend vervollkommenet, so daß der Temperaturunterschied zwischen der Frischluft und der ursprünglichen Kaltluft 1—2° nicht überschreitet. Ein weiterer Kälteverlust ist dadurch bedingt, daß ein geringer Teil der flüssigen Luft bei ihrer Entnahme wieder verdampft. Diese Verluste betragen zusammen etwa 10—15% der erzeugten Kälte.

Flüssige Luft wird als solche vornehmlich in physikalischen und chemischen Laboratorien, zum Teil aber auch in Industriebetrieben benötigt. Anlagen zur ausschließlichen Luftverflüssigung ohne Weiterverarbeitung derselben auf Sauerstoff und Stickstoff sind in ihrer Größe daher zumeist auf eine Stundenleistung von 1, 2, 5 oder 10 l flüssige Luft beschränkt. Den effektiven Energiebedarf für derartige Luftverflüssigungsapparate der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen zeigt die nachstehende Zusammenstellung:

Zahlentafel 27.

Energiebedarf von kleinen Luftverflüssigungsanlagen.

Stündliche Leistung 1 flüssige Luft/h	1	2	5
Arbeitsverbrauch in PS	8	9,5	22
desgl. bei Vorkühlung durch Verdunstungskühlung auf etwa +2°	6	7,5	17,5

eine Schnittzeichnung durch ein derartiges Gerät ist in Abb. 46 wiedergegeben. Dieses enthält in Isoliermasse eingebettet einen Weinhold-Becher, in dessen Unterteil die verflüssigte Luft in einem Kupfergefäß gesammelt wird. Darüber befindet sich, zum größten Teil ebenfalls noch in dem Weinhold-Becher angeordnet, der Gegenstromwärmeaustauscher, dem eine sehr gedrängte Form gegeben ist. Die verdichtete Luft wird in diesem durch bandartig zusammengelötete Kupferrohre *a*, die in Form flachgängiger Schraubenwindungen um den kupfernen Hohlzylinder *b* so aufgewickelt sind, daß zwischen den Rohrlagen ein nach unten etwas enger werdender Zwischenraum entsteht, nach unten geführt. Der Außenmantel *c* des Wärmeaustauschers besteht ebenfalls aus Kupfer. Entgegen der Frischluft strömt die bei der Entspannung nicht verflüssigte Kaltluft schraubenförmig nach oben. Weitere Einzelheiten über den Bau des Gerätes sind aus der Abb. 46 ersichtlich.

Bei Anlagen für größere Leistung wird der Kälteschutz nur durch Isolierstoffe unter Verzicht auf die Verwendung von Weinhold-Bechern durchgeführt. Einzelheiten über deren Bau sind in dem Abschnitt »Sauerstoff«, S. 124, besprochen.

Den schematischen Aufbau einer Luftverflüssigungsanlage nach dem Verfahren von Claude zeigt die Abb. 47. Dieser hatte bei der Entwicklung seines Verfahrens der Entspannung der verdichteten gekühlten Luft in einer Expansionsmaschine zunächst erhebliche Schwierigkeiten zu überwinden. Eine direkte Verflüssigung der entspannten Luft in der Maschine bei der Entspannung erwies sich undurchführbar. Eine Lösung ergab sich erst dadurch, daß die dabei erzeugte Kälte auf weitere verdichtete Luft übertragen und die letztere nach dieser starken Abkühlung in Wärmeaustauschern in einem Drosselventil entspannt und teilweise verflüssigt wird.

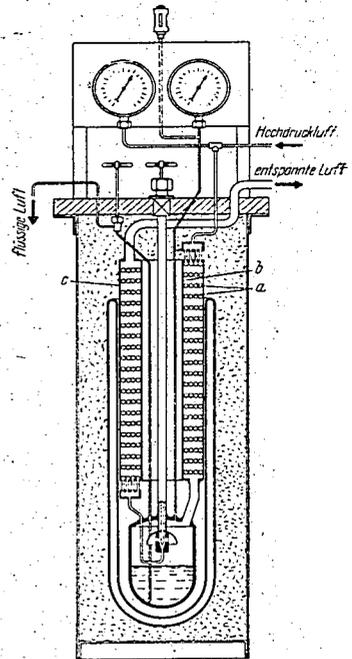


Abb. 46. Laboratoriumsapparat zur Herstellung von flüssiger Luft nach Linde.

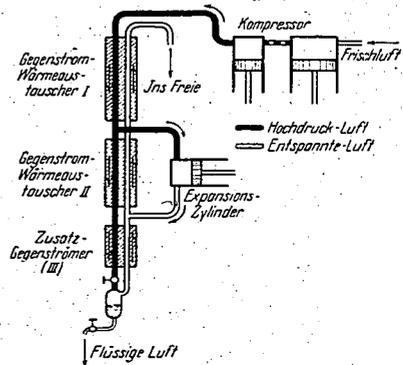


Abb. 47. Luftverflüssigungsanlage nach Claude.

Die Frischluft wird in Stufen auf etwa 50 at verdichtet (schwarze Linie) und zunächst in dem Gegenstromwärmeaustauscher *I* durch entspannte Kaltluft (Doppellinie) vorgekühlt. Nunmehr wird die Druckluft geteilt. Ein Teil derselben wird der Expansionsmaschine zugeführt, entspannt, gibt die dabei gewonnene Kälte in dem Gegenstromwärmeaustauscher *II* an den anderen Druckluftteilstrom ab und entweicht schließlich ebenfalls in die Atmosphäre. Die Druckluft wird in *II* bereits zum Teil verflüssigt, ein weiterer Anteil in dem Wärmeaustauscher *III*. Schließlich wird die kalte Druckluft in einem Drosselventil entspannt und ihr verflüssigter Anteil in einem Sammelgefäß abgeschieden, während die restliche Luft nacheinander durch die Wärmeaustauscher geführt wird. Nach Hansen ist der Energieaufwand für die Herstellung von 1 kg flüssiger Luft nach dem Verfahren von Claude etwa zu folgenden Werten anzunehmen:

Zahlentafel 28.

Energieaufwand für Luftverflüssigungsanlagen nach Claude.

Angewandeter Druck	at	20	30	40	60	100
Günstigster Anteil der in der Expansionsmaschine entspannten Luftmenge	%	88	84	80	75	68
Eintrittstemperatur der Luft	°C	— 118	— 100	— 82	— 58	— 32
Energieaufwand für 1 kg flüssige Luft	PSh	1,68	1,55	1,42	1,30	1,21

Hinsichtlich ihres Energieaufwandes sind die Luftverflüssigungsverfahren von Linde und Claude nahezu gleich.

Einzelheiten über das Verfahren von Heylandt zur Luftverflüssigung, das dem von Claude ziemlich ähnlich ist, nur mit dem Unterschied, daß die Verdichtung der Luft auf 200 at erfolgt, sind auf S. 132 zu ersehen.

Zusammenfassende Literatur: C. von Linde, Aus der Geschichte der Kältetechnik. Beitrag zur Geschichte der Technik und Industrie. 8. Band, Berlin 1918. — O. Kausch, Herstellung, Verwendung und Aufbewahrung flüssiger Luft. 5. Aufl. Weimar 1919. — Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., 50 Jahre Kältetechnik, Berlin 1929. — H. Hansen, »Flüssige Luft« in Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. 1931, Bd. VII, S. 386. — G. Claude, Air liquide, Oxygène, Azote, Gas rares. 2. Aufl. Paris 1926. — Zahlreiche Patentreliteratur.

H. Sauerstoff.

— I. Bedeutung der Sauerstoffverwendung in der Technik.

Die Möglichkeit einer großtechnischen billigen Sauerstoffherzeugung ist für zahlreiche brennstofftechnische Verfahren von großer Wichtigkeit.

Bei Verbrennungsvorgängen unter Anwendung von Sauerstoff an Stelle von Luft werden infolge des Wegfalles des reaktionsverzögernden

und die Flammentemperatur herabsetzenden Stickstoffballastes wärmetechnisch wesentlich veränderte Bedingungen geschaffen. Neben der Steigerung der Verbrennungstemperaturen wird bei Verbrennung mit Sauerstoff der Wärmeübergang sowohl der oxydierend als auch reduzierend betriebenen Feuerungen stark erhöht, da der Anteil der selektiv wärmestrahrenden Gase Kohlendioxyd und Wasserdampf in den Abgasen heraufgesetzt wird. Dies bedingt wiederum eine Steigerung der Ofenleistungen.

Das gleiche gilt für die Vergasung mit Sauerstoff, für die vor allem im Winkler-Generator ein großes industrielles Anwendungsgebiet erschlossen worden ist. Erst der Ersatz der Luft durch Sauerstoff hat es ermöglicht, die restlose Vergasung von Brennstoffen mit Dampfzusatz zu einem Gas, das praktisch frei von Inertgasbestandteilen ist, durchzuführen. So erhält man im Winkler-Generator bei der Vergasung von staubförmiger Braunkohle mit Sauerstoff und Wasserdampf bei einer stündlichen Erzeugung von bis zu 3700 m³ Gas/m² Schachtquerschnitt ein Gas folgender durchschnittlicher Zusammensetzung¹⁾: 22% CO₂, 38% CO, 38% H₂ und 2% CH₄ + N₂. Dieses Gas liefert nach Konvertierung des Kohlenoxyds und Auswaschung des Kohlendioxyds praktisch reinen Wasserstoff für die Kohlehydrierung oder dient als Ausgangsgas für sonstige Gasreaktionen. Bei Belassung eines Teiles des Kohlenoxyds stellt das Gas eine Ausgangsquelle für die Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch oder für die Methanolsynthese dar. Der Sauerstoffbedarf beträgt dabei je m³ Wasserstoff oder Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch nur 0,3 m³. Für die Ammoniaksynthese kann durch Ersatz eines Teiles des Sauerstoffs durch Luft ferner gleich in einem Arbeitsgang das notwendige Stickstoff-Wasserstoffverhältnis 1 : 3 erzielt werden.

Die Sauerstoffvergasung ist nicht auf den Winkler-Generator beschränkt geblieben. Nach Drawe²⁾ kann auch aus Braunkohlenbriketts im Drehrostgenerator durch Vergasung mit Sauerstoff (200—250 m³/t Briketts) und Wasserdampf (0,6—0,7 t/t Briketts) ein wertvolles Industriegas erzeugt werden.

Die Vergasung von Braunkohle mit Sauerstoff und Wasserdampf unter Druck nach dem Lurgiverfahren führt zu einem Gas, das in seiner Zusammensetzung und seinen Brennbedingungen dem Stadtgas gleichkommt.

Die einfachste trockene Vergasung von Koks mit Sauerstoff stellt der Generator der CIBA³⁾ dar. Bei diesem wird der Sauerstoff mittels einer Düse in einen einfachen Generator eingeführt. Die Vergasung erfolgt nahezu schneidbrennerartig auf einem kleinen Raum, wodurch eine Vergasungstemperatur von nahezu 2500° erzielt wird. Einzelheiten

¹⁾ Bütefisch, Ztschr. Elektrochem. **41**, 375 (1935).

²⁾ Forschung und Fortschritte **9**, 400 (1933).

³⁾ DRP, 280968.

hierüber s. S. 160. Von großer Bedeutung für die Zukunft ist ferner der Abstichgenerator, bei dem die hohe Vergasungstemperatur die Mineralbestandteile des vergasteten Brennstoffs zum Schmelzen bringt und die Schlacke flüssig abgezogen werden kann (s. Band II, Abstichgeneratoren).

Die Anwendung einer an Sauerstoff angereicherten Luft oder von reinem 98proz. Sauerstoff bleibt aber nicht auf brennstofftechnische Verfahren beschränkt. Nachdem es nünmehr gelungen ist, die Kosten für die Sauerstoffherstellung wesentlich zu senken, eröffnen sich auch bei zahlreichen metallurgischen Prozessen und chemischen Verfahren neue Anwendungsgebiete¹⁾.

2. Sauerstofferzeugung

a) nach Linde.

Das erste und weiterhin wichtigste Verfahren zur Sauerstofferzeugung ist dessen Gewinnung aus verflüssigter Luft. Die Verflüssigung der Luft wurde erstmalig 1895 von Professor von Linde durchgeführt.

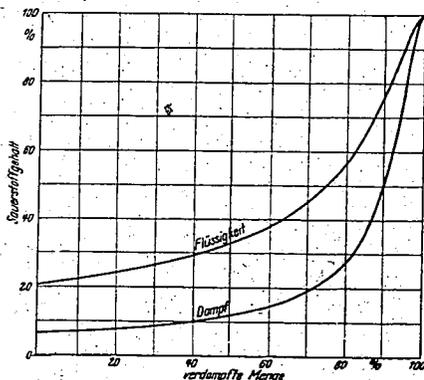


Abb. 48. Sauerstoffanreicherung bei der Verdampfung von verflüssigter Luft.

Die verflüssigte Luft enthält infolge der höheren Siedetemperatur des Sauerstoffs zu Beginn der Kondensation 48% Sauerstoff, bei Schluß derselben nur noch 7%, so daß man bei einer nur unvollständigen Verflüssigung bereits eine Sauerstoffanreicherung erzielt. Ebenso erhöht sich in verflüssigter Luft der Sauerstoffanteil bei deren Verdampfung, wie die nebenstehende Abb. 48 zeigt. Es läßt sich somit bereits durch einfaches Stehenlassen eine Sauerstoffanreicherung der verflüssigten Luft auf 50 und mehr Prozent erzielen. Daß diese Trennung von Sauerstoff und Stickstoff trotz eines Unter-

schiedes der Siedetemperaturen von 13° nicht noch vollkommener ist, hat seinen Grund darin, daß diese beiden Gase in flüssigem Zustand unbeschränkt ineinander löslich sind. Die Gleichgewichtszustände der siedenden Sauerstoff-Stickstoff-Gemische hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes des Dampfes und der flüssigen Phase zeigt die Abb. 49.

Bei der Verdampfung verflüssigter Luft im Vakuum erhält man zunächst eine Verdampfung von nahezu reinem Stickstoff bei einer

¹⁾ Eine eingehende Übersicht hierüber bringt E. Karwat, Brennstoffchem. 17, 141 (1936).

gleichzeitigen Abkühlung infolge des Entzuges der Verdampfungswärme auf etwa -220° , wobei der Rückstand infolge Unterschreitung der Schmelztemperatur in eine feste kristalline Masse übergeht. Die Sauerstoffanreicherung von verflüssigter Luft läßt sich infolge der Verschiedenheit der spezifischen Gewichte leicht mittels eines Aräometers feststellen. Mit zunehmendem Druck (vgl. Abb. 50) gleichen sich die Unterschiede in der Zusammensetzung der flüssigen und der Dampfphase immer mehr aus. Dieses Prinzip der fraktionierten Verdampfung wurde zunächst auch von v. Linde¹⁾ zur Sauerstoffanreicherung aus verflüs-

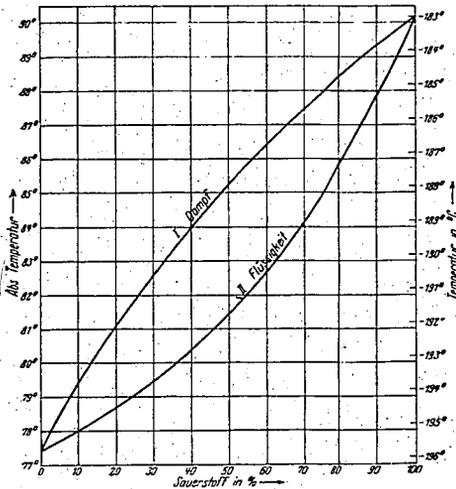


Abb. 49. Gleichgewichte bei Atmosphärendruck siedender Sauerstoff-Stickstoff-Gemische.

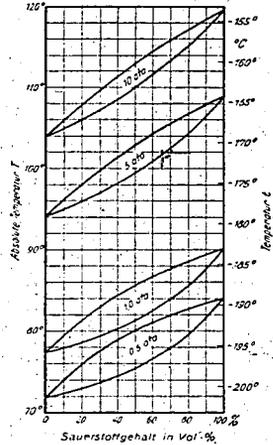


Abb. 50. Kurven der Siedetemperaturen von Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen bei verschiedenen Drücken.

sigter Luft angewendet. Das Verfahren hatte jedoch den Nachteil, daß mit zunehmender Sauerstoffanreicherung die Verdampfungsverluste sich sehr stark erhöhten.

Wesentlich günstigere Ausbeuten konnten später durch Anwendung der Rektifikation erzielt werden. Dabei kommt in der Rektifiziersäule der wärmere Dampf stets mit der kälteren flüssigen Phase in innige Berührung, wobei ein teilweiser Temperaturengleich stattfindet und gleichzeitig Sauerstoff aus der Gasphase wieder gelöst wird, während dafür Stickstoff verdampft. Dieser Austausch von verdampftem Sauerstoff gegen Stickstoff wird noch dadurch verstärkt, daß die Verdampfungswärme des letzteren etwas größer ist als die des Sauerstoffs, so daß mehr Stickstoff verdampft, als Sauerstoff kondensiert wird.

¹⁾ DRP. 88 824.