

Mitteilungen
über
Forschungsarbeiten

auf dem Gebiete des Ingenieurwesens

insbesondere aus den Laboratorien
der technischen Hochschulen

herausgegeben vom

Verein deutscher Ingenieure.

Heft 140.

Neumann: Die Vorgänge im Gasgenerator auf Grund des zweiten Hauptsatzes der
Thermodynamik.

1913

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

Preis 2 M.

(Bezugsbedingungen umstehend.)

Mitteilungen
über
Forschungsarbeiten

auf dem Gebiete des Ingenieurwesens

insbesondere aus den Laboratorien
der technischen Hochschulen

herausgegeben vom

Verein deutscher Ingenieure.

Heft 140.



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

ISBN 978-3-662-42218-2
DOI 10.1007/978-3-662-42487-2

ISBN 978-3-662-42487-2 (**eBook**)

Inhalt.

	Seite
Die Vorgänge im Gasgenerator auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Von Dr.-Ing. Kurt Neumann	1

Die Vorgänge im Gasgenerator auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Von Dr.-Ing. Kurt Neumann.

Einleitung.

Die Vorgänge, die bei allen Verbrennungen technischer Brennstoffe stattfinden, sind bisher fast ausschließlich auf Grund des Energieprinzips behandelt worden. Schon frühzeitig erkannte man hierbei, daß die Vergasung der Brennstoffe eine viel bessere Ausnutzung der Wärme gestattete, als ihre unmittelbare Verbrennung zu Kohlensäure und Wasserdampf. Die erhebliche technische Bedeutung, welche die Erzeugung von Kraftgas demnach besitzt, rechtfertigt es, die Erscheinungen, die im Verlauf dieser Vorgänge eintreten, einer kritischen Betrachtung auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik zu unterziehen, der die Richtung bestimmt, in der ein System, das gewissen äußeren Bedingungen unterworfen ist, Veränderungen erleidet. Hierbei sollen nur die Vorgänge im Gasgenerator einer Analyse unterworfen werden, soweit sie sich auf die Herstellung von Luftgas und Mischgas beziehen, da nur diese beiden Gasarten für Kraftzwecke in Frage kommen.

Wohl haben zahlreiche Forscher die dabei auftretenden Reaktionen im einzelnen studiert und gefunden, daß die Einwirkung von Luft und Wasserdampf auf glühende Kohle bei verschiedenen Temperaturen zu chemischen Gleichgewichten führt; inwieweit man sich aber diesen Gleichgewichten bei der praktischen Gaserzeugung näherte, welche Umstände insbesondere von maßgebendem Einfluß auf ein Gas bestimmter Zusammensetzung waren, blieb eine offene Frage. Während die einen¹⁾ meinten, daß der Gleichgewichtszustand im Generator erreicht würde, und auf Grund dieser Annahme umfangreiche Berechnungen über die Zusammensetzung des zu erzeugenden Gases aufstellten, sind andere²⁾ der Ansicht, daß die Gase in Gegenwart glühender Kohle nicht bis zum Gleichgewicht reagieren können.

In der klaren Erkenntnis, daß nur der mit ausreichenden Hilfsmitteln und kritischer Vorsicht durchgeführte Versuch am Gaserzeuger selbst eine einwandfreie Entscheidung dieser Frage geben kann, ist der Beweggrund zu den vorliegenden Untersuchungen zu erblicken.

Daß die technische Literatur keinen geeigneten Beobachtungsstoff aufweist, mag zum Teil an den erheblichen Schwierigkeiten für die Versuche liegen, die

¹⁾ v. Jüptner, Beiträge zur Theorie des Generator- und Wassergases. Stuttgart 1904

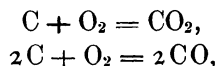
²⁾ Fischer, Kraftgas. Leipzig 1911 S. 62.

sich einer erfolgreichen Behandlung der Aufgabe entgegenstellen. Da es sich um Gasreaktionen im heterogenen System handelt, so sind Messungen von Druck und Temperatur und die Kenntnis der Komponenten der Gasphase notwendig, um die Gleichgewichtsbedingungen des Systems aufstellen zu können. Die Abhängigkeit des Gasstromes von der Zeit erfordert weiterhin, daß diese Bestimmungen in verschiedenen Schichten des Generators und an verschiedenen Punkten jedes Querschnittes vorgenommen werden. Hierbei ist klar, daß die Beschaffenheit des zu vergasenden Brennstoffes auf die Ergebnisse von Einfluß sein muß. Das Gleichgewicht ist zwar für alle Modifikationen des Kohlenstoffes unter gleichen äußeren Bedingungen zahlenmäßig dasselbe; die Reaktionsgeschwindigkeiten sind jedoch in hohem Maße von der Struktur des Brennstoffes abhängig. Für verschiedene Brennstoffe werden die Geschwindigkeitskonstanten demnach verschieden sein. Die Erscheinungen, die im Verlauf der zu untersuchenden Vorgänge eintreten, werden hiervon nur insofern berührt, als die Annäherung an das Gleichgewicht durch veränderliche Zeitfunktionen dargestellt werden kann. Der Zusammenhang der Reaktionen und damit der Einblick in die stattfindenden Vorgänge bleibt hiervon unbeeinflußt.

Aus diesem Grunde entschied ich mich, um die Veränderlichen von vornherein zu beschränken, bei der Wahl des zu vergasenden Brennstoffes nur für Koks. Dieser bot außerdem den Vorteil, daß er von den in der Technik verwendeten Stoffen reinem Kohlenstoff am nächsten steht und im Brennstoffbett nur Spuren von Kohlenwasserstoffen entwickelt, die in größerer Menge die Bildung sekundärer Gleichgewichte befördern und damit die Ergebnisse der eigentlichen Untersuchungen trüben konnten. Von den Veränderlichen, von denen die im Generator stattfindenden Vorgänge in letzter Linie abhängig sind, erschienen mir Schütthöhe, Windgeschwindigkeit und Wasserdampfmenge als die wichtigsten. Diese Erwägungen bildeten die Grundlage des gesamten Versuchsprogramms.

Thermodynamische Behandlung chemischer Gleichgewichte.

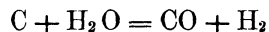
Für die Beurteilung des Verlaufes der stattfindenden Reaktionen ist die Kenntnis ihrer Gleichgewichtszustände von grundlegender Bedeutung, da sie die Grenze bilden, bis zu der die einzelnen Reaktionen unter den jeweiligen äußeren Bedingungen fortschreiten können. Hierbei kommen folgende Reaktionen in Betracht: Die Verbrennung des Kohlenstoffes zu Kohlensäure und Kohlenoxyd,



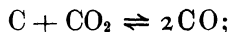
und die Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und Wasserdampf. Die Erfahrung hat ergeben, daß bei niedrigeren Temperaturen hierbei die Reaktion



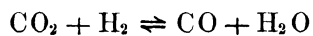
überwiegt, während bei höheren Temperaturen die Reaktion nach der Gleichung



stattfindet. Die beiden ersten Beziehungen führen zum Kohlensäure-Kohlenoxyd-Gleichgewicht:



die beiden letzten sind durch die Wassergasreaktion



verknüpft.

Bei der mathematischen Formulierung der Gleichgewichtsprobleme ist die Wahl der unabhängig Veränderlichen von Bedeutung. In jedem Falle ist das thermodynamische Gleichgewicht bei Gleichhalten der betreffenden unabhängig Veränderlichen durch das Maximum und Minimum einer Funktion gekennzeichnet, aus der alle thermodynamischen Eigenschaften des Systems durch Differentiation hergeleitet werden können. Die Form dieser Funktion kann durch Wärmemessungen ermittelt werden.

Es bezeichnet im Folgenden für die Gewichtseinheit eines gasförmigen Körpers

u die Gesamtenergie, die sich aus der chemischen und thermischen Energie zusammensetzt,

s die Entropie,

v den Rauminhalt in cbm/kg,

P den Druck in kg/qm,

T die absolute Temperatur in °C,

$m_1, m_2 \dots m_n$ die Mole des Gasgemisches,

$A = \frac{1}{427}$ das mechanische Wärmeäquivalent,

$i = u + APv$ den Wärmeinhalt für unveränderlichen Druck in cal.

Dann ist durch die fünf in der aus den beiden Hauptsätzen folgenden Differentialgleichung der Entropie:

$$ds = \frac{du + APdv}{T}$$

auf tretenden Größen der Zustand des Körpers vollkommen bestimmt. Hieraus ergeben sich je nach Wahl der unabhängig Veränderlichen drei Grundgleichungen. Bei der Wahl von i und P folgt

$$ds = \frac{di - AvdP}{T} \dots \dots \dots (1),$$

bei der Wahl von T und v

$$du = d(sT) - sdT - APdv$$

oder

$$\begin{aligned} d(u - sT) &= df \\ df &= -sdT - Avdv \dots \dots \dots (2). \end{aligned}$$

Bei der Wahl von P und T ergibt sich

$$d(s, T) - sdT = di - AvdP$$

oder

$$\begin{aligned} d(i - sT) &= dz \\ dz &= -sdT + AvdP \dots \dots \dots (3). \end{aligned}$$

Im ersten Falle ist die Entropie $s = f(i, P)$, im zweiten die freie Energie $f = g(T, v)$, im dritten das thermodynamische Potential $z = \psi(P, T)$ die für das Gleichgewicht maßgebende Funktion. Hierbei ist die jeweilige Funktion ε stets das vollständige Differential der unabhängig Veränderlichen x und y , so daß immer die Beziehung

$$d\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} dx + \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} dy$$

und die hieraus folgende Integrationsbedingung

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial y} \right)$$

Geltung hat. Ist z. B. bei Gl. (3) z als Funktion von P und T bekannt, so ergeben sich für s und v die Ausdrücke

$$s = -\frac{\partial z}{\partial T} \quad \text{und} \quad v = \frac{1}{A} \frac{\partial z}{\partial P}.$$

Da es weiterhin erforderlich ist, das Potential mit den chemisch reagierenden Stoffen und der Wärmetönung, die in der Regel auf unveränderlichen Druck und unveränderliche Temperatur bezogen wird, in quantitative Verknüpfung zu bringen, so wählen wir Druck und Temperatur als unabhängig Veränderliche und benutzen deshalb für die weitere Entwicklung Gl. (3) in der Form

$$d(sT - i) = s dT - A v dP,$$

wobei

$$s = f(P, T, m_n)$$

und

$$i = \varphi(P, T, m_n)$$

Zustandsfunktionen sind. Sind P und T unveränderlich, so ergibt sich nach Teilung durch T hieraus unmittelbar

$$\partial \left(s - \frac{i}{T} \right) = 0 \dots \dots \dots (4),$$

oder

$$s - \frac{i}{T} = \psi$$

gesetzt,

$$\partial \psi = 0$$

als Differentialgleichung für das Gleichgewicht.

Berechnet man für ein Gasgemisch die Funktion ψ , differenziert sie bei unveränderlichem Druck und unveränderlicher Temperatur und setzt den erhaltenen Wert gleich null, so ergibt sich, nachdem man noch an Stelle der Teildrücke der Gasphase die Raunteile r eingeführt hat, die Gleichung

$$2 \ln [r_1^{\nu_1} r_2^{\nu_2} \dots] = -\int \frac{h}{T^2} dT - 2 \ln P^{\nu_1 + \nu_2 + \dots} + C \dots \dots (5),$$

wobei $\nu_1 \nu_2 \dots \nu_n$ die Beiwerte der Reaktionsgleichung bedeuten, die für das verschwindende System negativ, für das entstehende positiv gerechnet werden, und h den Heizwert der Reaktion darstellt. C ist ein Festwert, der dadurch ermittelt wird, daß man für eine gegebene Temperatur T und einen gegebenen Druck P die Gaszusammensetzung $\nu_1 \nu_2 \dots \nu_n$ durch den Versuch bestimmt.

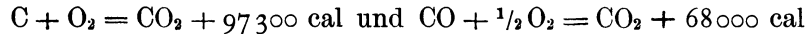
Die Komponenten der Gasphase sind durch Gl. (5) als Funktionen von Druck und Temperatur dargestellt. Zur Auswertung des Integrals muß der Heizwert als Temperaturfunktion bekannt sein.

Der Klammerausdruck der linken Seite der Gleichung wird als Reaktionskonstante bezeichnet, von der das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage nur aussagt, daß sie bei idealen Gasen eine Funktion von Druck und Temperatur ist, während Gl. (6) angibt, wie sich diese Größe mit P und T ändert. Bei Reaktionen mit positiver Wärmetönung nimmt sie mit der Verbrennung zu, mit der Zersetzung ab. Der Einfluß des Druckes wird durch die Größe des Exponenten $\Sigma \nu$ bestimmt. Dieser kann positiv oder negativ sein. Meist tritt bei der Verbrennung eine Kontraktion, eine Verringerung der Molekülzahlen ein. Dann ist $\Sigma \nu$ negativ, und der Zerfall wird mit sinkendem Druck größer. Ist $\Sigma \nu = 0$, so verschwindet das Glied mit P aus der Gleichung: der Druck hat keinen Einfluß auf das Gleichgewicht.

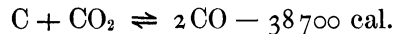
a) Das Kohlensäure-Kohlenoxyd-Gleichgewicht.

Die Verbrennung unter unveränderlichem Druck von Kohlenstoff zu Kohlensäure ergibt nach Versuchen von Thomson, Berthelot und Petit im Mittel eine

Wärmetönung von 97300 cal, die Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlen-
säure 68000 cal pro Mol. Aus den beiden Beziehungen



folgt die Reaktionsgleichung



Da hiernach

$$r_1 = [CO_2] \quad r_1 = -1 \quad r_2 = [CO] \quad r_2 = +2$$

ist, so folgt durch die Anwendung der Hauptgleichung (5)

$$2 \ln \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = - \int \frac{h_T}{T^2} dT - 2 \ln p + C \dots \dots \dots (6).$$

Mit den mittleren Molekularwärmen bei unveränderlichem Druck wählen wir nach Kunz¹⁾ für Kohlenstoff

$$[\mu_{p,C}]_0^t = 2,571 + 0,001742 t - 0,000000237 t^2,$$

nach Holborn und Henning²⁾ für Kohlenensäure

$$[\mu_{p,CO_2}]_0^t = 8,84 + 0,003267 t - 0,000000792 t^2,$$

für Kohlenoxyd

$$[\mu_{p,CO}]_0^t = 6,580 + 0,000532 t.$$

Es folgt

$$h_i = -38700 - 1,75 t + 0,003927 t^2 - 0,000000816 t^3$$

oder mit Bezug auf die absolute Temperatur T

$$h_T = -37913 - 4,076 T + 0,004596 T^2 - 0,000000816 T^3.$$

Dieser Wert in Gl. (6) eingeführt, ergibt nach Integration und mit Benutzung dekadischer Logarithmen

$$\log \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = - \frac{8233}{T} + 2,038 \log T - 0,998 \cdot 10^{-3} T + 0,89 \cdot 10^{-7} T^2 - \log p + \text{konst.} \quad (7).$$

Zur Ermittlung der thermodynamisch unbestimmten Konstanten benutzen wir die Messungen von Mayer³⁾, der das von Boudouard⁴⁾ untersuchte Gleichgewicht erneut festlegte, und setzen für

$$p = 1 \text{ at und } t = 750^\circ \quad CO_2 = 0,2406 \\ CO = 0,7591.$$

Hiernach erhält die Konstante in Gl. (7) den Wert 3,22.

Aus Gl. (7) kann die Gaszusammensetzung für den Gleichgewichtszustand berechnet werden, wenn der Druck p der reagierenden Gase bekannt ist. Dieser ist aber je nach den relativen Mengen der beiden Komponenten verschieden groß. Da bei der Erzeugung von Luftgas praktisch allein atmosphärischer Gesamtdruck anwendbar ist, so erhält man als Grenzwerte für p aus der Gleichung

$$p_{CO} + p_{CO_2} + p_{N_2} = 1$$

für den Fall, daß nur Kohlenensäure entsteht,

$$p_{CO} = 0, \quad p_{CO_2} = 0,21 \text{ at;}$$

für den Fall, daß nur Kohlenoxyd entwickelt wird,

¹⁾ Ann. der Physik 1904 S. 309.

²⁾ Ann. der Physik 1907 S. 809.

³⁾ Mayer, Ueber einige Gasreaktionen. Methanbildung und Kohlenoxyd-Kohlenensäuregleichgewicht. München 1908.

⁴⁾ Ann. de chimie et de physique 1901 Bd. 354.

$$p_{CO_2} = 0, \quad p_{CO} = \frac{2 \cdot 0,21}{0,79 + 2 \cdot 0,21} = 0,347 \text{ at.}$$

Für einen beliebigen Druck p ergibt sich der Kohlendioxidgehalt in R.-T.

$$[CO_2] = \frac{x}{1,21 - x} \frac{0,347 - p}{0,653} \dots \dots \dots (8)$$

und der Kohlenoxydgehalt

$$[CO] = \frac{p - 0,21}{0,395} \dots \dots \dots (9).$$

Zur Berechnung der Gaszusammensetzung im Gleichgewicht schreiben wir Gl. (7) in der Form

$$\log \frac{[CO]^2}{[CO_2]} + \log p - 3,22 = - \frac{8233}{T} + 2,038 \log T - 0,998 \cdot 10^{-3} T + 0,89 \cdot 10^{-7} T^2$$

Zahlentafel 1.

Gasphase des idealen Luftgases beim Gleichgewicht mit Kohle
als Funktion der Temperatur.

Temperatur t °C	Gaszusammensetzung			Gleichgewichts- konstante K	$\frac{CO}{CO_2}$	$\frac{CO}{CO + CO_2}$
	CO ₂	CO	N ₂			
400	0,206	0,009	0,785	0,00039	0,0436	0,042
450	0,192	0,029	0,779	0,00438	0,1510	0,131
500	0,171	0,064	0,765	0,02396	0,3742	0,272
550	0,141	0,115	0,744	0,0938	0,815	0,450
600	0,101	0,181	0,718	0,3241	1,791	0,642
650	0,061	0,247	0,692	1,000	4,000	0,802
700	0,031	0,294	0,675	2,789	9,48	0,905
750	0,015	0,322	0,663	6,915	21,48	0,955
800	0,006	0,337	0,657	18,94	56,20	0,983

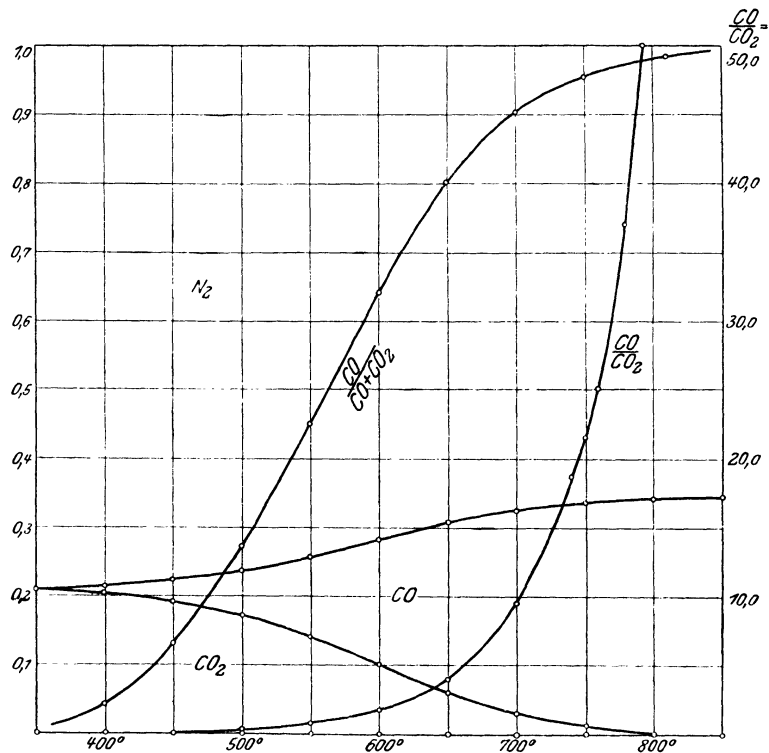


Abb. 1. Gasphase des Luftgases beim Gleichgewicht mit Kohle als Funktion der Temperatur.

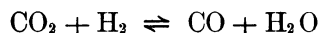
und bestimmen für einzelne Werte von p und T die Zahlenwerte der rechten und linken Seite. Trägt man

$$\log \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} + \log p - 3,22$$

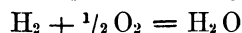
als Funktion von p bildlich auf, so können der den einzelnen Temperaturen zugeordnete Druck p und mit Hilfe von Gl. (8) und (9) die Komponenten der Gasphase ermittelt werden. In Zahlentafel 1 und Abb. 1 sind die Ergebnisse als Funktion der Temperatur dargestellt.

b) Die Wassergasreaktion.

Um den Zusammenhang der Gleichgewichtskonstanten $K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$ mit der Temperatur zu finden, muß die Wärmetönung der Reaktion



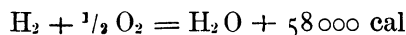
bekannt sein. Bei der Verbrennung von Knallgas



ergibt sich nach Versuchen von Thomson, Schuller und Wartha, Than, Berthelot im Mittel 68510 cal pro Mol, bezogen auf flüssiges Wasser. Die mittlere Wärmetönung bei 18°, auf dampfförmiges Wasser bezogen, beträgt

$$68510 - 585,2 \cdot 18 = 57970 \text{ cal,}$$

so daß



ist. Subtraktion von der Gleichung



liefert die Reaktionsgleichung



Für die Veränderlichkeit der Wärmetönung mit der Temperatur werden auch hier die von Holborn und Henning ermittelten spezifischen Wärmen benutzt, deren Versuchsbereich innerhalb des Anwendungsgebietes der ausgeführten Untersuchungen liegt. Da die Molekularwärmen von Kohlenoxyd und Wasserstoff übereinstimmen, so kommt nur der Unterschied der Molekularwärmen von Kohlensäure und Wasserdampf in Betracht.

Für Wasserdampf zwischen 0 und t° berechnet sich aus den Angaben von Holborn und Henning die mittlere Molekularwärme

$$\text{zu } [\mu_{c_p, \text{H}_2\text{O}}]_0^t = 8,435 - 0,0004818 t + 0,000000792 t^2.$$

Der Heizwert ist dann

$$h_T = -9799 - 1,997 T + 0,005045 T^2 - 0,000001584 T^3.$$

Die Anwendung der Gl. (5) liefert die Beziehung

$$\log K = -\frac{2129}{T} + 0,9985 \log T - 1,096 \cdot 10^{-3} T + 1,72 \cdot 10^{-7} T^2 + \text{konst. (11).}$$

Man erkennt, daß, da $\Sigma \nu = 0$ ist, die Reaktion unabhängig vom Druck ist. Zur Bestimmung der thermodynamisch unbestimmten Konstanten setzen wir nach Hahn¹⁾ $K = 1,57$ für $T = 1259^\circ$. Es ergibt sich von null nicht merklich verschieden

$$\text{konst} = -0,105.$$

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K von der Temperatur ist in der Zahlentafel 2 und in Abb. 2 dargestellt.

¹⁾ Z. für physikalische Chemie 1903 S. 385.

Zahlentafel 2. Gleichgewichtskonstante der Wassergasreaktion als Funktion der Temperatur.

Temperatur °C	600	800	986	1100	1400	1600
Gleichgewichtskonstante	0,372	0,916	1,570	1,972	3,076	3,802

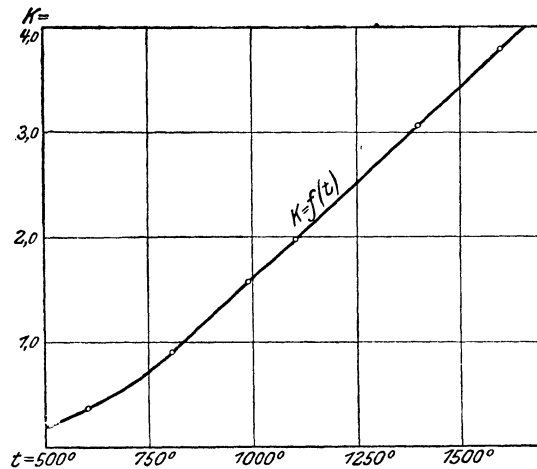
$$K = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}$$


Abb. 2. Gleichgewichtskonstante der Wassergasreaktion als Funktion der Temperatur.

Versuchsanordnung.

Die Gaserzeugungsanlage ist in Abb. 3 schematisch angegeben. Der Koks wird im Generatorschacht, dessen Durchmesser 0,470 m und dessen Rostfläche 0,220 qm beträgt, vergast. An Stelle des Dampfstrahlgebläses von Körting, mit

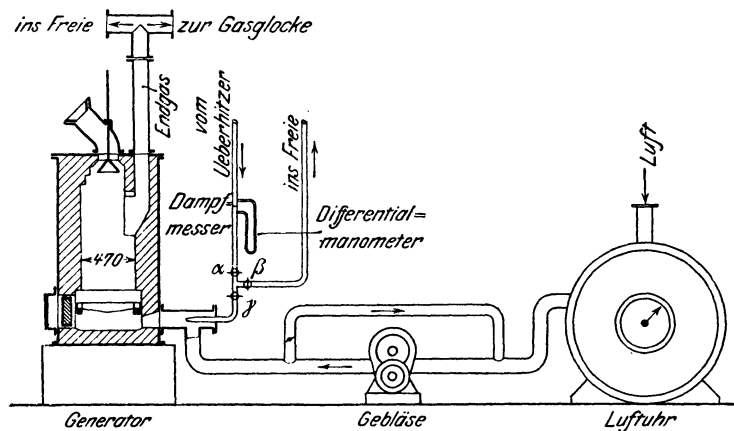


Abb. 3. Versuchseinrichtung.

dem der Generator ursprünglich ausgerüstet war, wurde die Luft durch ein Kapselgebläse zugeführt, nachdem Rauminhalt, Druck und Temperatur in einer Luftfuhr bestimmt worden waren. Hierbei konnte durch Betätigen einer in die Umlaufleitung eingebauten Drosselklappe jede beliebige Luftmenge auf die einfachste Weise eingestellt werden. Ein auch zu anderen Zwecken dienender Kessel mit 20 qm Heizfläche lieferte den erforderlichen Dampf. Dieser durchströmte einen mit Leuchtgas geheizten Ueberhitzer und wurde durch die in Abb. 4 und 5 dargestellte Meßeinrichtung der Menge nach bestimmt. In die Dampfleitung war eine Drosselscheibe eingebaut, die in dem strömenden Dampf einen Druckabfall hervorrief, dessen Größe durch ein Differentialmanometer in

Millimeter Quecksilber gemessen wurde. Hierbei boten zwei zwischengeschaltete GefäÙe, in denen der Wasserspiegel stets gleich hoch stand, die Sicherheit, daß der Raum über den Quecksilbersäulen stets mit Wasser gefüllt war. Der Dampfdruck wurde durch ein Federmanometer, die Temperatur durch ein Thermoelement Kupfer-Konstantan bestimmt, dessen Lötstellen sich unmittelbar im

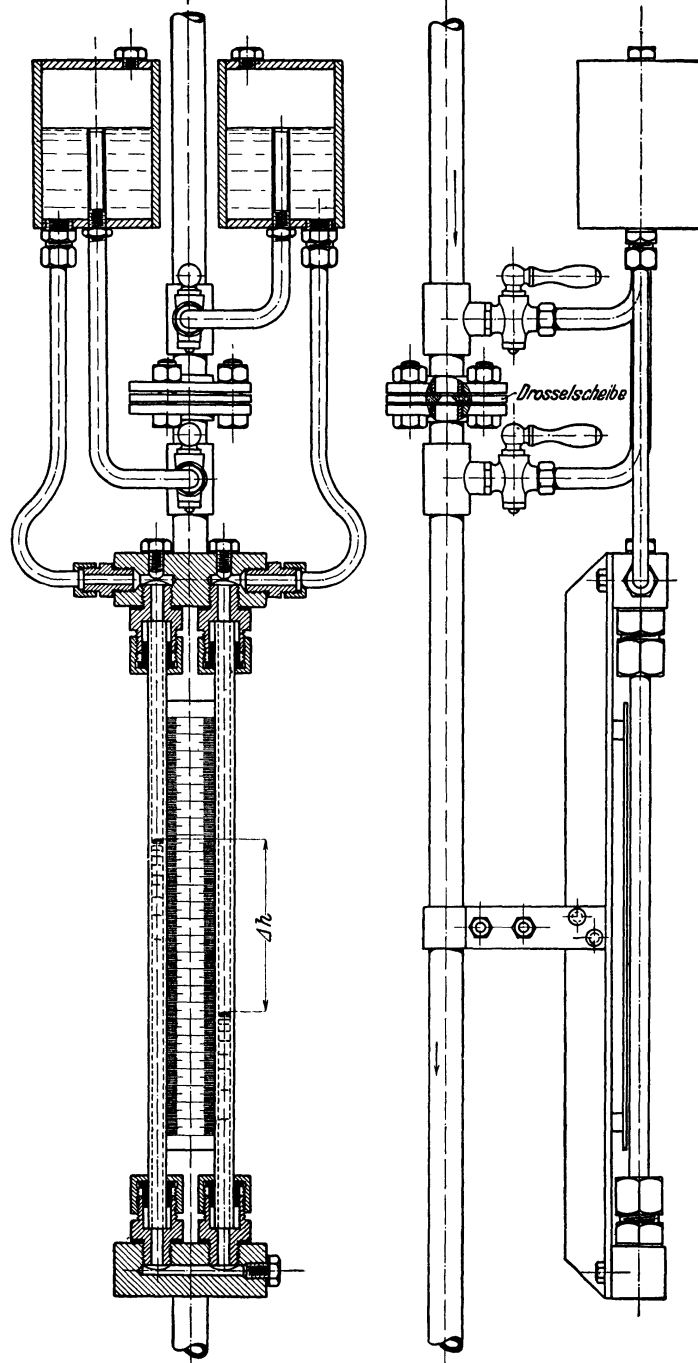


Abb. 4 und 5. Dampfmesser. 1 : 5.

Dampfraum und in einem Wasserbad von bekannter Temperatur befanden. Die erforderliche Dampfmenge wurde durch das Ventil α , Abb. 3, eingestellt. Durch Betätigung von β und γ konnte der Dampf entweder ins Freie oder in den Generator geleitet werden. Diese Anordnung bot den großen Vorteil, daß

sich ein Umschalten vom Ausströmen ins Freie erst dann nötig machte, wenn der durch Druck, Temperatur und Dampfmenge bedingte Beharrungszustand vollkommen eingetreten war. Der natürliche Wasserdampfgehalt der eingeblasenen Luft wurde dadurch ermittelt, daß unmittelbar vor Eintritt in den Generator ein Aspirator einen Teilstrom abzweigte, dessen Feuchtigkeit für eine gemessene Luftmenge durch Bestimmen der Gewichtszunahme zweier mit Chlorcalcium und Phosphorpenoxyd gefüllter U-Rohre auf einer analytischen Wage festgestellt wurde. Die Beschickung des Generators geschah von Hand durch einen Deckel im Fülltrichter. Die voneinander unabhängige Einstellung beliebiger Dampf- und Windgeschwindigkeiten gab die Möglichkeit, den Einfluß wechselnder Dampf- und Luftmengen auf die Gaserzeugung zu untersuchen. Das im Generator entstandene Gas wurde je nach der Stellung eines Dreiwegehahnes entweder ins Freie entlassen oder durch Reiniger nach einer 50 cbm fassenden Gasglocke geführt, von der es zu einem Bunsenbrenner strömte, in dem es verbrannt wurde. Die Anlage gestattete, bei voller Belastung stündlich 200 cbm Kraftgas zu erzeugen.

Da Gaszusammensetzung, Temperatur und Druck in verschiedenen Schichthöhen der Brennstoffsäule bestimmt werden mußten, so wurden die Schachtwände in einzelnen, je 125 mm voneinander entfernten Zonen mit je 2 Bohrungen versehen, die nach innen in einem Schamotterrohr, nach außen in einem 1 $\frac{1}{4}$ "-Gasrohr endigten, das durch eine schmiedeiserne Kappe verschlossen werden konnte, Abb. 6. Zwei gleiche Anschlüsse wurden im Gasabzugsrohr un-

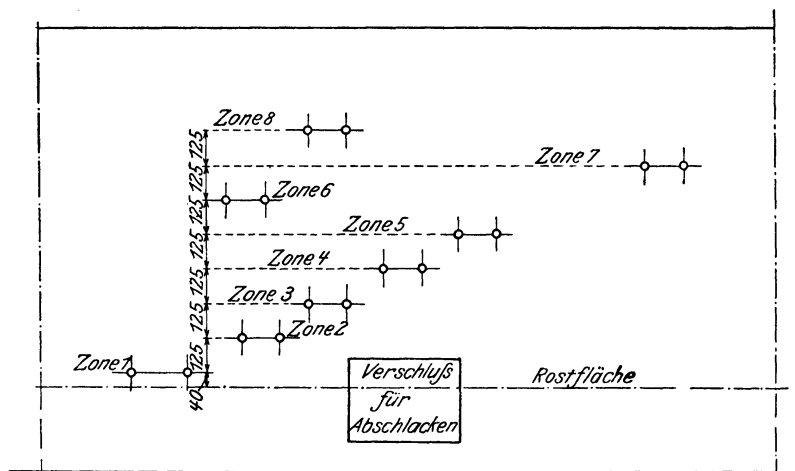


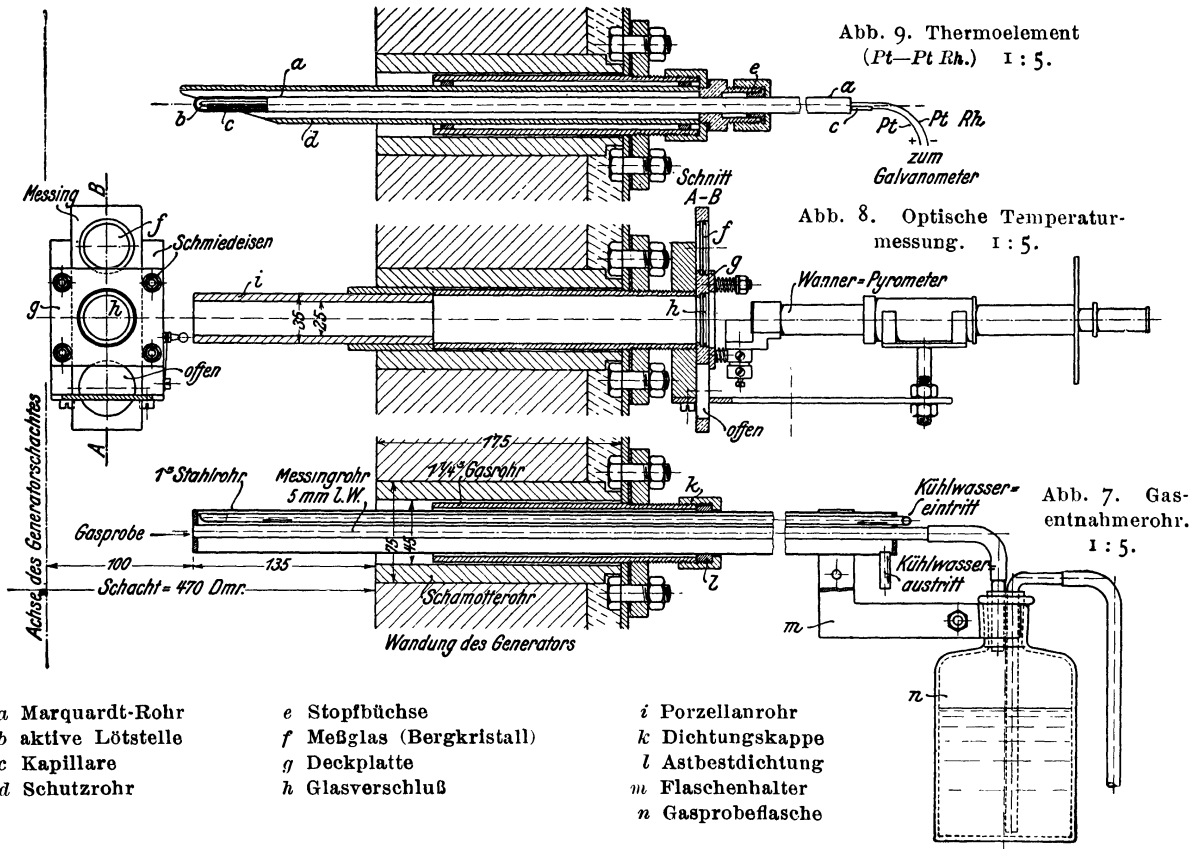
Abb. 6. Abwicklung des Generatormantels mit Angabe der Meßstellen.

mittelbar hinter dem Generator angebracht. Die durch den Rost fallende Asche konnte nach Öffnen des gasdichten Verschlusses bei stillgelegtem Generator leicht entfernt werden. Im Deckel des Generators befanden sich außer dem Fülltrichter und einem Schauloch noch zwei weitere durch Stopfen verschließbare Öffnungen.

Bei der Bestimmung der Gasphase mußte die Sicherheit gegeben sein, daß das zur Analyse gebrachte Gasgemisch mit dem an der Entnahmestelle der Kohlsäule identisch war. Es durfte demnach, da die Analyse nur bei Raumtemperatur stattfinden konnte, durch das Temperaturgefälle keine Verschiebung in der Gaszusammensetzung stattfinden. Eine Veränderung ist aber nur dann ausgeschlossen, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der Gase, die bei den auftretenden hohen Temperaturen große Werte besitzt, durch einen äußeren Eingriff augenblicklich gelähmt wird. Ein Mittel hierzu bot die Einführung eines

gekühlten Rohres. Ich überzeugte mich durch zahlreiche Vorversuche, bei denen sowohl der Durchmesser des Gasentnahmerohres als auch die Absauggeschwindigkeit zwischen weit auseinander liegenden Werten geändert wurden, daß das Gasgemisch selbst dann keiner Veränderung unterlag, wenn die Gasgeschwindigkeit kleine Werte annahm. Außer der kräftigen Kühlwirkung des Rohres trug hierzu sicherlich die katalytische Wirkung der Kohle bei, die zur Folge hatte, daß die Gasphase in dem Augenblick festfror, in dem sie den Kontakt mit dem Katalysator verlor. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde in jeder Schicht ein durch fließendes Wasser gekühltes zölliges Stahlrohr eingeführt, das das aus Messing gefertigte Gasentnahmerohr umschloß. Die Gase selbst wurden in einer Probeflasche von etwa 1 ltr Inhalt über einer 50-prozentigen Lösung von Glycerin aufgesammelt, die nach den Erfahrungen anderer Forscher ¹⁾ keine Kohlensäure absorbiert. Die Absauggeschwindigkeit wurde durch einen in die Abflußleitung der Lösung eingeschalteten Niederschraub-Quetschhahn geregelt, Abb. 7.

Die Forderung, Einblick in die Gleichgewichtsverhältnisse der bei hohen Temperaturen stattfindenden Reaktionen zu gewinnen, setzt voraus, daß man für die hohen Temperaturen selbst sichere Werte finden kann. Hier boten sich für den Versuch zunächst große Schwierigkeiten. Es bedurfte zeitraubender Vorversuche, bei denen die verschiedensten Anordnungen erprobt wurden, ehe es gelang, diese Schwierigkeiten zu überwinden. Das zu messende Temperaturbereich erstreckte sich von 300 bis 1600° C, reichte demnach fast über die Grenze hinaus, bis zu der Thermoelemente verwendet werden konnten.



¹⁾ Bone und Wheeler, Journ. Soc. Chem. Ind., 1908 S. 10. Constam und Schläpfer, Z. d. V. d. I. 1909 S. 1932.

Besondere Aufmerksamkeit erforderte weiterhin der Umstand, daß die Temperaturbestimmung nicht im freien Gasraum, sondern in der in langsam niedersinkender Bewegung begriffenen Kohensäule stattfinden mußte. Hierdurch wurden die Meßgeräte einer Beanspruchung durch Druck ausgesetzt, der um so schwerer begegnet werden konnte, je höher die zu messende Temperatur war.

Diese Erwägungen veranlaßten mich, die Temperatur in den unteren Schichten optisch, in den oberen thermoelektrisch festzulegen.

Der optischen Messung liegen die Strahlungsgesetze zugrunde; sie ist deshalb streng nur für den schwarzen Körper gültig und darf nur auf reine Temperaturstrahlung angewendet werden, die ausschließlich durch Wärme und nicht durch chemische Prozesse hervorgerufen wird. Glühende Kohle sendet aber in allen Fällen so nahezu die schwarze Strahlung aus, daß die Strahlungsgesetze ohne Bedenken benutzt werden können. Zur optischen Temperaturmessung bediente ich mich des Pyrometers von Wanner.

Da im Innern des Generators Ueberdruck von etwa 100 mm. Wassersäule herrschte, so mußte auch die zweite Bohrung jeder Schicht gasdicht geschlossen werden. Die photometrische Messung wurde aus diesem Grunde durch Zwischenschaltung eines Glasverschlusses erschwert, dessen Einfluß eine besondere Untersuchung nötig machte. Da es nicht zu umgehen war, daß sich bei längerer Versuchsdauer dieser Glasverschluß infolge Ablagerung kleiner Kohlen- und Aschepartikelchen trübte, was jede genaue Messung ausschloß, so ordnete ich den in Abb. 7 dargestellten Schieber an, der die Benutzung des Meßglases, zu dem plangeschliffener Bergkristall verwendet wurde, auf die Zeit der eigentlichen Photometrierung beschränkte, die in wenigen Augenblicken ausgeführt war. Da es wünschenswert war, die Temperatur nicht am Rand der Brennstoffsäule, sondern nahe der Gasentnahmestelle zu bestimmen, so wurde im Innern ein leicht austauschbares Porzellanrohr eingeführt, dessen Widerstandsfähigkeit für einen Versuch genügte. Durch das starke Glühen dieses Rohres wurde eine weitere Annäherung an die schwarze Strahlung verwirklicht. Die Kondensation des im Gas enthaltenen unzersetzten Wasserdampfes am Meßglas wurde durch Anwärmen des Glases mittels einer Glühlampe beseitigt.

Für die thermoelektrische Temperaturmessung in den oberen Schichten kam nur das Element Platin-Platinrhodium in Frage. Da die Thermokraft dieses Elements durch die chemische Einwirkung des Kohlenstoffes und des Gases auf das Platin Veränderungen erleidet, so wurden für die Drähte Schutzrohre aus Marquardscher Masse der Königlichen Porzellan-Manufaktur Berlin verwendet, die allerdings den Nachteil besaßen, gegen raschen Temperaturwechsel und mechanische Beanspruchung sehr empfindlich zu sein. Der Druck der Kohensäule wurde dadurch unschädlich gemacht, daß das seitlich eingeführte Marquardtrohr von einem Porzellanrohr, dessen Mantelfläche zum Teil abgeschliffen war, dachartig bedeckt wurde. Hierdurch erreichte man, daß das Thermoelement ohne jede Zwischenschaltung einer Schutzhülle unmittelbar in die Brennstoffschicht eingebettet war und demzufolge deren wahre Temperatur am ehesten anzeigen mußte. Außen wurde das Marquardtrohr durch eine Stopfbüchse abgedichtet, die auf das Gasrohr der Wandbohrung aufgeschraubt werden konnte, Abb. 9.

Die Meßeinrichtungen wurden vor Beginn der Versuche einer eingehenden Prüfung unterworfen. Nur von einer erneuten Bestimmung der Luftuhrkonstanten konnte abgesehen werden, da diese früher bereits auf das sorgfältigste ermittelt worden war. Bisher ist bei Versuchen an Gasgeneratoren meist die Kohlenmenge gemessen worden, woraus man mit Hilfe der chemischen Analyse

die zugeführte Luftmenge berechnet. Da die Luft mittels der Uhr ohne Zweifel schärfer bestimmt werden konnte, so habe ich den umgekehrten Weg eingeschlagen, der außerdem den Vorzug hat, daß die Versuchsdauer ungleich kürzer gewählt werden kann¹⁾.

Für die Dampfmesung mußte man sich zunächst über den Zustand des Dampfes schlüssig werden, mit dem dieser in den Generator eintreten sollte. Ich wählte in allen Fällen eine schwache Ueberhitzung von 8°, um sicher zu sein, daß der Dampf unter dem Rost wirklich trocken gesättigt war. Zur Bestimmung der Konstanten des Differentialmanometers wurde die Dampfleitung hinter der Drosselscheibe an eine Kupferschlange angeschlossen, in der der Dampf seine Kondensationswärme an Kühlwasser abgab. Das Kondensat wurde auf einer Tafelwage gewogen. Die durch das Thermoelement angezeigte Temperatur ließ sich durch Regelung der Gaszufuhr des Ueberhitzers unverändert auf 172° halten. Der Dampfdruck betrug stets genau 7 at abs. Unter diesen Bedingungen wurde die strömende Dampfmenge, abhängig von dem Höhenunterschied der Quecksilbersäulen, bestimmt.

Das optische Pyrometer war von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüft worden. Wegen der möglichen Helligkeitsänderung der Vergleichsglühlampe wurde die Einstellung auf die Amylacetatlampe unter Zugrundelegung der Normalzahl des Pyrometers von Zeit zu Zeit wiederholt. Außerdem stellte ich die Angaben des Pyrometers dadurch sicher, daß ich die Strahlung eines annähernd schwarzen Körpers, der durch einen elektrischen Ofen von Heräus verwirklicht wurde, mit dem Pyrometer und einem ebenfalls von der Reichsanstalt geprüften Platin-Platinrhodiumthermoelement gleichzeitig bestimmte. Zu diesem Zwecke wurde das Normalpyrometer von der einen Seite in das elektrisch geheizte Rohr mit Hilfe von Porzellanröhrchen, die durch kreisrunde Scheiben frei getragen wurden, so eingeführt, daß sich die heiße Lötstelle in der Mitte des Ofens befand, Abb. 10. Die andere Seite verschloß ein Por-

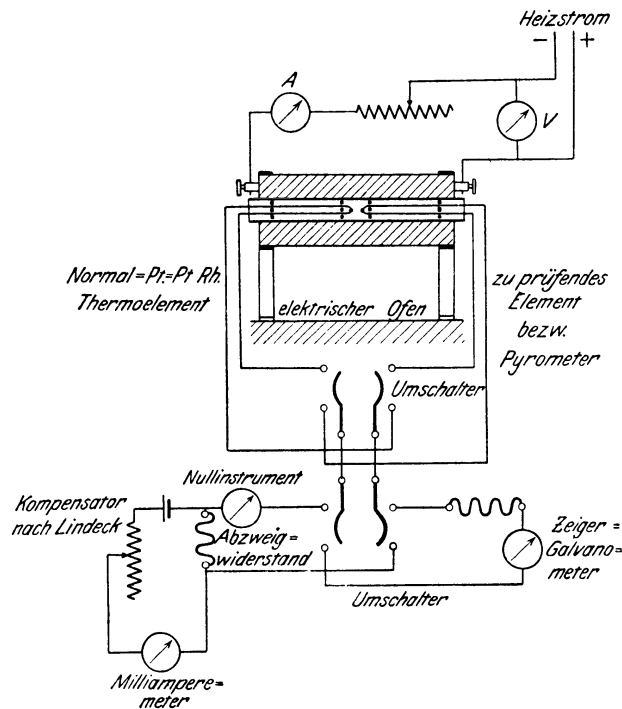


Abb. 10. Prüfung der Pt—Pt Rh-Thermoelemente und des Pyrometers.

¹⁾ Neumann, Versuche an einer Generatorgasanlage. Z. d. V. d. I. 1911 S. 892.

zellanring bis auf eine Oeffnung von 8 mm Dmr. Die durch diese Oeffnung aus dem Hohlraum tretende Strahlung wurde mit dem Pyrometer bestimmt, während gleichzeitig die elektromotorische Kraft des Elementes mit der Kompensationschaltung für thermoelektrische Messungen nach Lindeck ermittelt wurde.

Hierbei bot sich auch Gelegenheit, den Einfluß des Bergkristallglases auf die Genauigkeit der optischen Temperaturbestimmung zu untersuchen. Durch Beobachtung der Strahlung mit und ohne zwischengeschaltetes Glas bei steigenden Temperaturen ergab sich, daß das Glas ohne jeden Einfluß war.

Der elektrische Ofen gestattete, Temperaturen bis 1500° zu erzeugen und somit sämtliche benutzten Thermolemente innerhalb ihres Meßbereichs wiederholt mit dem Normalinstrument zu vergleichen. Von einem thermokraftfreien Umschalter der Firma Wolff in Berlin, dessen Kontakte in Petroleum liefen, wurde der Thermostrom nach dem Kompensator geleitet, wo man der unbekanntem elektromotorischen Kraft des Thermolementes eine regelbare Potentialdifferenz entgegenschaltete, deren jeweiliger Betrag mittels Normalwiderstandes und Milliampereometers gemessen wurde. Ein Quecksilberthermometer bestimmte die Temperatur der kalten Lötstelle.

Da für die erstrebte Genauigkeit der Temperaturmessung am Generator die Anwendung eines Zeigergalvanometers mit Fadenaufhängung von Siemens & Halske in Berlin völlig genügte, so legte ich gleichzeitig den Gradwert der Teilung dadurch fest, daß einer am Kompensator gemessenen Spannung der beobachtete Zeigerausschlag des Galvanometers zugeordnet wurde. Hierdurch wurde der Spannungsabfall im Thermolement und seinen Zuleitungen ausgeschaltet. In allen Fällen wurde die Eintauchtiefe des Elementes am Generator mindestens so groß gewählt, daß keine Fehler infolge von Wärmeleitung durch seine Schenkel entstehen konnten. Bei den hohen Temperaturen mußte dem Galvanometer ein dessen innerem Widerstand gleich großer Normalwiderstand von 184,3 Ohm vorgeschaltet werden.

Jedes Element wurde bei drei verschiedenen Temperaturen verglichen. Nach Eintritt annähernder Temperaturgleichheit wurde der Gang der Thermospannung und der Temperatur als Funktion der Zeit beobachtet. Durch graphische Interpolation konnte man dann leicht einander zugeordnete Werte ermitteln.

Bei drei durch das Normalinstrument bestimmten Temperaturen von $t_2 = 414$, 778 und 1212° C wurde durch Kompensation die elektromotorische Kraft eines zu prüfenden Elementes zu $e = 3,19$, 6,94 und 12,35 Millivolt gemessen. Die Temperatur der inaktiven Lötstelle betrug $t_1 = 24^{\circ}$. Da die Abhängigkeit der Thermokraft von der Temperatur¹⁾ bei Elementen aus Platinmetallen in weiten Grenzen mit außerordentlicher Genauigkeit durch eine Funktion zweiten Grades

$$e = a + b(t_2 - t_1) + c(t_2^2 - t_1^2)$$

dargestellt werden kann, so ergeben sich durch Einsetzen der gemessenen Werte drei Gleichungen, aus denen sich die Koeffizienten a , b und c berechnen lassen.

Setzt man hierin $t_1 = 20^{\circ}$, so ergibt sich für eine in Mikrovolt gemessene elektromotorische Kraft e die unbekanntem Temperatur t aus der Formel

$$e = -518 + 8,362 t + 0,001641 t^2 \dots \dots \dots (12).$$

Bei 410° und 776° entsprach ein Ausschlag von 1 Grad am Zeigergalvano-

¹⁾ Ueber die Messung hoher Temperaturen vergl. insbesondere die Arbeiten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt: Ann. d. Physik 1892 Bd. 47 S. 107; 1895, Bd. 56 S. 360; 1900 Bd. 2 S. 522.

meter 0,1007 Millivolt, bei 1235° und einem dem Instrument vorgeschalteten Normalwiderstand 0,1994 Millivolt. Die Ablesungen sind hiernach mit diesen Faktoren zu multiplizieren, um e und damit t zu erhalten. Für den praktischen Gebrauch berechnet man zweckmäßig e für verschiedene Temperaturen nach Formel (12) und stellt die gewonnenen Werte als Funktionen von t dar.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Gasproben wurde die volumetrische Analyse benutzt, die in den bekannten Apparaten von Hempel¹⁾ über Quecksilber ausgeführt wurde. Da das erzeugte Gas in allen Fällen frei von schweren Kohlenwasserstoffen war, so erstreckte sich die Untersuchung nur auf Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan. Hierbei wurde Kohlensäure durch Absorption mit Kalilauge, Sauerstoff durch Absorption mit Phosphor bestimmt. Die brennbaren Bestandteile des Gases hätten dann durch eine einzige Verbrennung ermittelt werden können. Ich sah jedoch hiervon ab und bestimmte zunächst unter Verwendung zweier Lösungen von ammoniakalischem Kupferchlorür, Kohlenoxyd ebenfalls durch Absorption. Die entstehenden Ammoniakdämpfe wurden durch Waschen des Gases entfernt. Die Absorption des Kohlenoxyds bot den Vorteil, daß die gesamte Komponente aus der Mischung verschwand und zur Bestimmung durch Explosion nur zwei Brenngase, Wasserstoff und Methan, übrigblieben, denen zu diesem Zweck elektrolytisch dargestellter Sauerstoff und, falls das Gemisch nicht zündfähig war, reines Knallgas zugesetzt wurde. Hierbei wurde immer streng darauf geachtet, daß das Verhältnis von Stickstoff zu Brenngas kleiner als 1,7 war, damit die Verbrennungstemperatur mit Sicherheit unter der Grenze blieb, oberhalb der eine Verbrennung des Stickstoffes eintreten konnte. Außer der Kontraktion und der neu entstandenen Kohlensäure wurde der Sauerstoffüberschuß bestimmt, womit alle zur Berechnung und Nachprüfung notwendigen Daten gegeben waren.

Die volumetrische Analyse ergibt nicht die Wasserdampfkonzentration des Gases. Da deren Kenntnis zur Gleichgewichtberechnung erforderlich ist, so mußte sie aus den Beobachtungen anderweit ermittelt werden. Zwar hätte die Bestimmung von Kohlensäure und Wasserdampf wie bei der organischen Elementaranalyse gewichtanalytisch stattfinden können. Da aber bei einem einzelnen Versuch bis zu neun Gasproben fortlaufend genommen wurden, so hätte deren gleichzeitige Analyse eine dauernde Beobachtung erfordert, zu der mit Rücksicht auf die vielen anderen Obliegenheiten beim Versuch keine Zeit blieb. Aus diesem Grunde zog ich es vor, die unabhängig Veränderlichen, Luft und Wasserdampf, und die Gasphase quantitativ scharf zu bestimmen, und die Wasserdampfkonzentration rechnerisch hieraus abzuleiten. Gründe, die mit dem rauhen, praktischen Generatorbetrieb zusammenhängen, werden immer dazu zwingen, feinere physikalische Arbeiten zeitlich von den Hauptversuchen zu trennen.

Kritik der Versuchseinrichtung. Durchführung eines Versuches.

Da sich die zu gewinnenden Beobachtungswerte auf eine zeitliche und örtliche Analyse des Gasstroms im Generator gründeten, so konnten sie zu theoretischen Folgerungen nur dann verwendet werden, wenn das Gas in den verschiedenen Punkten der Brennstoffsäule eine durch die äußeren Bedingungen genau festgelegte Konzentration besaß. In der Literatur findet man oft die Meinung vertreten, daß die Voraussetzungen hierzu fehlen. Im Gegensatz hierzu machte ich bei allen Versuchen die Erfahrung, daß die Veränderung in der Zu-

¹⁾ Hempel, Gasanalytische Methoden. Braunschweig 1900.

sammensetzung der Gasphase und der Verlauf von Druck und Temperatur mit zunehmender Schichthöhe durchaus gleichmäßig vonstatten ging. Die Bestimmungsgrößen erwiesen sich — falls man nur die Randschicht ausschloß — über den Querschnitt so nahe unveränderlich, daß die Untersuchung auf eine Stelle eines jeden Querschnittes beschränkt werden konnte. Die Versuchsanlage erlaubte, unter gewöhnlichen Betriebsbedingungen zu arbeiten und sich von den Mängeln eines kleinen Maßstabs freizuhalten.

Die Reaktionsfähigkeit der Kohle ist mit der Zeit Veränderungen unterworfen. Es wurde deshalb vor Beginn jedes Versuches der Generator von Grund auf neu beschickt, um stets eindeutige Versuchsgrundlagen zu schaffen. Die Thermospannungen wurden durch drei gleichartige Zeigergalvanometer mit Fadenaufhängung von Siemens & Halske bestimmt. Die Elemente der einzelnen Brennstoffschichten konnten an das eine mittels Umschalters angeschlossen werden, während die beiden anderen Galvanometer dauernd mit den Elementen im Gasabzugrohr und in der Dampfleitung verbunden waren. Diese Anordnung gestattete, die Unveränderlichkeit der Dampftemperatur und die Regelung der Beschickung gut zu überwachen. Die Temperatur, mit der das erzeugte Gas den Generator verläßt, bildet hierfür ein außerordentlich scharfes Kriterium. Erneutes Aufschütten machte sich immer dann notwendig, wenn der stetige, langsam ansteigende Verlauf der Temperatur-Zeitkurve plötzlich eine rasche Zunahme aufwies, die auf ein »Durchbrennen« der obersten Kohlschichten hindeutete, Abb. 11. In den einzelnen Schichten des Brennstoffbettes, in denen die chemischen Reaktionen stattfinden, blieben die Temperaturen im Beharrungszustand unverändert. Die Dampfzufuhr wurde erst dann auf den Generator umgeschaltet, nachdem die beabsichtigte Ueberhitzung eingetreten war.

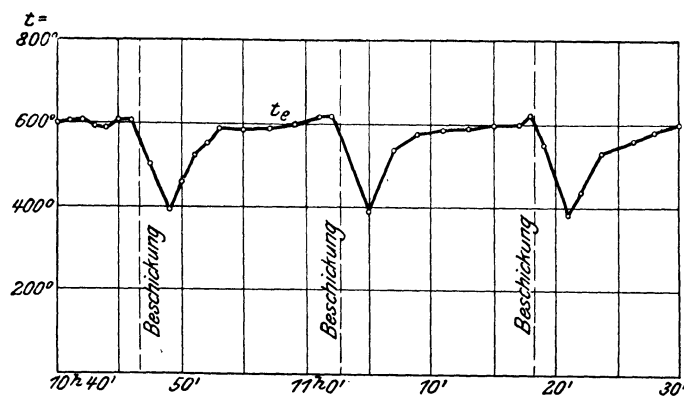


Abb. 11. Zeitlicher Verlauf der Gasabzugtemperatur.

Die Versuchsdauer betrug je nach der Beanspruchung des Generators eine bis zwei Stunden. Möglichst bald nach Versuchsschluß wurden die Gasproben in der angegebenen Weise analysiert.

Bei der Wahl der unabhängig Veränderlichen leiteten mich folgende Gesichtspunkte:

Die Frage, ob unter gegebenen äußeren Bedingungen das chemische Gleichgewicht im Generator erreicht wird, und bis zu welchem Abstand vom Gleichgewicht die ablaufenden Reaktionen stattfinden, hängt außer von Druck und Temperatur offenbar von der Zeit ab. Die Zeit wird von vorhandenen Katalysatoren stark beeinflusst. Da glühende Kohle auf die Gasphase eine katalytische Wirkung ausübt, so wird selbst bei gleichen Werten von Druck und Temperatur bei verschiedenen Brennstoffen die Gaszusammensetzung nicht die-

selbe sein können. Die für das Gleichgewicht gültige Gl. (5) gibt die Konzentration der Gasphase nur als Funktion von Druck und Temperatur. Eine Erklärung hierfür bietet die Tatsache, daß der Thermodynamik der Begriff der Zeit fehlt. Demnach entziehen sich Reaktionsgeschwindigkeiten, die bei jedem sich abspielenden chemischen Vorgang von maßgebender Bedeutung sind, von vornherein der thermodynamischen Behandlungsweise. Aus diesem Grunde ist es auch aussichtslos, ohne ihre Kenntnis die Gaszusammensetzung für gewisse Fälle vorausberechnen zu wollen.

Den Einfluß der Zeit entschied ich mich dadurch festzulegen, daß die Luftgeschwindigkeiten bei stetsgleicher stündlicher Dampfmenge verändert wurden. Da hierdurch gleichzeitig die erzeugte Gasmenge verschiedene Werte annahm, so gewährte diese Anordnung einen Einblick in die bei veränderlicher Belastung des Generators stattfindenden Vorgänge. Die Abhängigkeit der Gaszusammensetzung von der Menge des eingeblasenen Wasserdampfes wurde dadurch bestimmt, daß diese für die einzelnen Versuchsreihen verschieden groß bemessen wurde. Die Schichthöhe konnte für alle Versuche gleich hoch gewählt werden, da für geringere Schichthöhen das Endgas jedesmal durch die Gasphase der letzten Schicht gegeben war. Es genügten demnach für alle Verhältnisse drei Versuchsreihen, von denen zwei auf Mischgas, eine auf Luftgas entfielen.

Eine Mittelprobe des verwendeten Koks wurde einer chemischen Analyse unterworfen. Diese ergab für die Gewichtseinheit 0,8142 kg Kohlenstoff, 0,0195 kg Wasserstoff, 0,0386 kg Wasser. Der Heizwert des Koks wurde durch eine kalorimetrische Untersuchung zu $h = 6605$ cal/kg ermittelt.

Berechnungsverfahren, diagrammatische Darstellung.

Die Zahlentafeln 3, 4, 5 enthalten die durch die Versuche gewonnenen Beobachtungswerte. Wenn diese an sich auch schon ein durchaus richtiges Bild der einzelnen Vorgänge geben, so sind sie doch zum Teil noch durch Zufälligkeiten des Generatorganges beeinflusst, die sich in einer geringen Streuung der Versuchspunkte äußern. Diese wurde auf folgende Art ausgeglichen. In einem räumlichen, rechtwinkligen Koordinatensystem wurde für jede Versuchsreihe die Gaszusammensetzung als Funktion der Schichthöhe und der stündlich eingeblasenen Luftmenge dargestellt, Abb. 12. Für jede Komponente ergab sich

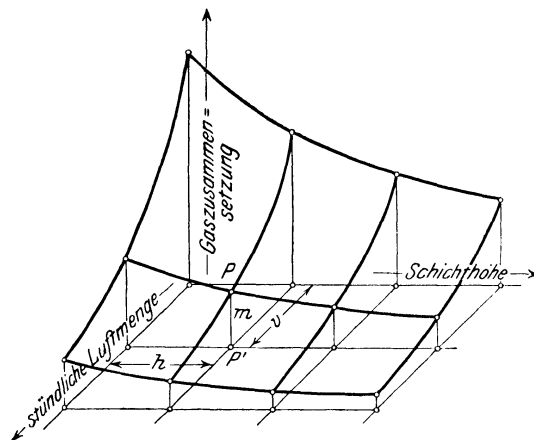


Abb. 12. Mittlere Gaszusammensetzung als Funktion von Schichthöhe und Luftgeschwindigkeit.

dann eine Fläche, deren Abstand PP' von der Grundebene für eine gewählte Schicht h und eine bestimmte Luftgeschwindigkeit v den gesuchten Mittelwert m

Zahlentafel 3.
Mischgas: eingeblasener Wasserdampf rd. 25 kg/st.
Beobachtungswerte.

Versuch Nr.	eingeblasene Luft (15°, 1 at) <i>L</i> cbm/st	Wasserdampfgehalt der Luft <i>w_i</i> kg/st	eingeblasener Wasserdampf <i>w_a</i> kg/st	Schicht	Gaszusammensetzung						Temperatur °C
					CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
1	59,6	0,84	24,60	1	0,010	0,197	0,002	0,000	0,000	0,791	1190
				2	0,125	0,000	0,155	0,155	0,000	0,565	1110
				3	0,127	»	0,145	0,169	0,004	0,555	980
				4	0,090	»	0,199	0,181	0,006	0,524	820
				5	0,086	»	0,225	0,178	0,005	0,506	700
				Endgas	0,121	»	0,160	0,160	0,006	0,553	420
2	81,2	0,91	24,30	1	0,012	0,195	0,000	0,000	0,001	0,792	1330
				2	0,117	0,000	0,164	0,156	0,001	0,562	1200
				3	0,112	»	0,192	0,169	0,001	0,526	1070
				4	0,096	»	0,224	0,177	0,003	0,500	910
				5	0,097	»	0,225	0,185	0,001	0,492	740
				Endgas	0,118	»	0,180	0,164	0,004	0,534	450
3	101,0	1,21	24,20	1	0,005	0,203	0,000	0,002	0,000	0,790	1350
				2	0,099	0,000	0,181	0,145	0,003	0,572	1230
				3	0,086	»	0,208	0,164	0,003	0,539	1060
				4	0,073	»	0,253	0,165	0,003	0,506	900
				5	0,058	»	0,270	0,157	0,003	0,512	730
				Endgas	0,088	»	0,212	0,151	0,007	0,542	460
4	122,1	1,47	24,20	1	0,002	0,206	0,000	0,004	0,001	0,787	1410
				2	0,082	0,000	0,224	0,135	0,003	0,556	1280
				3	0,072	»	0,249	0,145	0,003	0,531	1140
				4	0,061	»	0,262	0,151	0,005	0,521	980
				5	0,057	»	0,277	0,151	0,005	0,510	820
				Endgas	0,074	»	0,235	0,142	0,006	0,543	530
5	140,7	1,55	24,10	1	0,015	0,186	0,006	0,014	0,000	0,779	1400
				2	0,094	0,000	0,198	0,124	0,002	0,582	1260
				3	0,071	»	0,236	0,138	0,002	0,553	1040
				4	0,047	»	0,284	0,124	0,003	0,542	930
				5	0,038	»	0,304	0,123	0,003	0,532	780
				Endgas	0,065	»	0,239	0,131	0,005	0,560	490
6	148,9	1,64	23,20	1	0,022	0,183	0,001	0,007	0,000	0,787	1430
				2	0,076	0,000	0,221	0,125	0,000	0,578	1330
				3	0,065	»	0,244	0,130	0,004	0,557	1220
				4	0,033	»	0,304	0,111	0,004	0,548	1060
				5	0,026	»	0,312	0,107	0,004	0,551	850
				Endgas	0,069	»	0,252	0,121	0,002	0,556	500

bestimmte. Die auf diese Weise erlangten Mittelwerte sind in den Zahlentafeln 6, 7, 8 zusammengestellt. Sie liegen der weiteren theoretischen Behandlung zugrunde.

Es bezeichne

L die eingeblasene Luftmenge in cbm(15°, 1 at)/st,

w_i den natürlichen Wasserdampfgehalt der Luft in kg/st,

w_a den eingeblasenen Wasserdampf in kg/st,

V die Menge des trocknen Gases in cbm(15°, 1 at)/st,

φ den Zersetzungsgrad des Dampfes.

Die Raunteile der Gase seien durch ihre chemischen Symbole bestimmt. Dann ist durch die Analyse die Gasphase jeder Schicht durch die Gleichung

Zahlentafel 4.
Mischgas: eingeblasener Wasserdampf rd. 12,5 kg/st.
Beobachtungswerte.

Versuch Nr.	eingeblasene Luft (15°, 1 at) L cbm/st	Wasserdampfgehalt der Luft w _l kg/st	eingeblasener Wasserdampf w _d kg/st	Schicht	Gaszusammensetzung						Temperatur °C
					CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
7	36,8	0,62	12,75	1	0,031	0,170	0,005	0,005	0,000	0,789	1250
				2	0,114	0,000	0,147	0,157	0,000	0,582	1170
				3	0,108	»	0,155	0,160	0,004	0,573	1000
				4	0,103	»	0,172	0,171	0,005	0,549	800
				5	0,112	»	0,182	0,179	0,000	0,527	590
				Endgas	0,133	»	0,134	0,143	0,002	0,588	350
8	56,3	0,65	12,55	1	0,048	0,153	0,007	0,006	0,002	0,784	1260
				2	0,096	0,000	0,206	0,134	0,003	0,561	1180
				3	0,098	»	0,193	0,124	0,007	0,578	1060
				4	0,083	»	0,237	0,140	0,009	0,531	810
				5	0,083	»	0,256	0,133	0,009	0,519	630
				Endgas	0,104	»	0,180	0,115	0,010	0,591	410
9	81,9	0,90	12,50	1	0,008	0,201	0,000	0,000	0,000	0,791	1300
				2	0,084	0,000	0,205	0,104	0,010	0,597	1180
				3	0,063	»	0,255	0,116	0,008	0,558	1120
				4	0,038	»	0,302	0,118	0,008	0,534	960
				5	0,034	»	0,307	0,129	0,004	0,526	730
				Endgas	0,066	»	0,249	0,116	0,008	0,561	480
10	113,4	0,94	12,55	1	0,010	0,194	0,006	0,000	0,001	0,789	1340
				2	0,057	0,000	0,264	0,101	0,000	0,578	1220
				3	0,049	»	0,275	0,104	0,003	0,569	1130
				4	0,030	»	0,312	0,110	0,001	0,547	970
				5	0,027	»	0,319	0,109	0,003	0,542	810
				Endgas	0,052	»	0,273	0,100	0,005	0,570	510
11	128,0	1,57	13,10	1	0,006	0,204	0,000	0,006	0,003	0,781	1420
				2	0,049	0,000	0,262	0,100	0,001	0,588	1250
				3	0,045	»	0,274	0,107	0,000	0,574	1200
				4	0,025	»	0,320	0,112	0,001	0,542	1060
				5	0,028	»	0,330	0,112	0,000	0,530	870
				Endgas	0,039	»	0,293	0,108	0,001	0,559	500
12	147,3	1,68	12,50	1	0,051	0,145	0,006	0,004	0,000	0,794	1410
				2	0,045	0,000	0,283	0,086	0,000	0,586	1320
				3	0,036	»	0,293	0,089	0,002	0,580	1216
				4	0,022	»	0,325	0,098	0,002	0,553	960
				5	0,020	»	0,330	0,098	0,004	0,548	810
				Endgas	0,038	»	0,276	0,095	0,002	0,589	530

$$\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{N}_2 = 1$$

gegeben. Aus dem Sauerstoffbedarf des Prozesses und dem Stickstoffgehalt der Gase folgt

$$(\text{CO}_2 + \text{O}_2 + 0,5 \text{ CO}) V = 0,209 L + \frac{24,4}{2 \cdot 18} \eta (w_l + w_d)$$

und

$$V = 0,791 \frac{L}{\text{N}_2}$$

Hieraus ergibt sich

$$\eta = 0,3082 \frac{L}{w_l + w_d} \left(3,786 \frac{\text{CO}_2 + \text{O}_2 + 0,5 \text{ CO}_2}{\text{N}_2} - 1 \right)$$

Zahlentafel 5.
Luftgas: eingeblasener Wasserdampf 0,0 kg/st.
Beobachtungswerte.

Versuch Nr.	eingeblasene Luft (15°, 1 at) L cbm/st	Wasserdampfgehalt der Luft w _l kg/st	eingeblasener Wasserdampf w _a kg/st	Schicht	Gaszusammensetzung						Temperatur °C
					CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
13	58,5	0,57	0,0	1	0,015	0,189	0,000	0,000	0,003	0,793	1420
				2	0,050	0,000	0,250	0,014	0,000	0,686	1240
				3	0,026	»	0,289	0,016	0,003	0,666	1160
				4	0,014	»	0,321	0,013	0,005	0,647	910
				5	0,015	»	0,320	0,014	0,000	0,651	700
				Endgas	0,058	»	0,238	0,019	0,001	0,684	360
14	75,8	0,83	0,0	1	0,098	0,097	0,004	0,004	0,000	0,797	1370
				2	0,050	0,000	0,253	0,024	0,003	0,670	1300
				3	0,031	»	0,278	0,025	0,004	0,662	1120
				4	0,014	»	0,308	0,028	0,005	0,645	950
				5	0,014	»	0,322	0,029	0,005	0,630	720
				Endgas	0,055	»	0,244	0,029	0,007	0,665	430
15	98,2	1,13	0,0	1	0,004	0,204	0,000	0,000	0,002	0,790	1460
				2	0,056	0,000	0,226	0,014	0,005	0,699	1300
				3	0,016	»	0,310	0,014	0,006	0,654	1230
				4	0,002	»	0,333	0,016	0,007	0,642	1080
				5	0,005	»	0,331	0,023	0,006	0,635	880
				Endgas	0,030	»	0,290	0,028	0,003	0,649	440
16	121,8	1,18	0,0	1	0,034	0,170	0,000	0,002	0,000	0,794	1480
				2	0,042	0,000	0,267	0,007	0,007	0,677	1400
				3	0,013	»	0,312	0,019	0,007	0,649	1230
				4	0,008	»	0,321	0,027	0,004	0,640	1130
				5	0,004	»	0,331	0,021	0,010	0,634	900
				Endgas	0,030	»	0,281	0,028	0,011	0,650	520
17	152,0	1,46	0,0	1	0,007	0,199	0,000	0,012	0,000	0,782	1570
				2	0,026	0,000	0,296	0,023	0,004	0,651	1460
				3	0,011	»	0,319	0,049	0,006	0,615	1330
				4	0,005	»	0,331	0,028	0,006	0,630	1160
				5	0,004	»	0,333	0,040	0,004	0,619	1000
				Endgas	0,025	»	0,297	0,036	0,004	0,638	550

Das Gas enthält dann

$$D = \frac{24,4}{18} (1 - q) (w_l + w_a) \text{ cbm/st}$$

unzersetzten Wasserdampf, und die Wasserdampfkonzentration beträgt

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{D}{V + D}.$$

Hierdurch nehmen die Teildrücke der übrigen Gasbestandteile im Verhältnis $\frac{V}{V + D}$ ab, da jetzt die Beziehung

$$\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 = 1$$

gilt. Diese Berechnung gründet sich auf die Voraussetzung, daß die absolute Menge des Stickstoffes im Generator unverändert bleibt, und daß dieser nur der atmosphärischen Luft entstammt. Beide Bedingungen sind aber, wie die Erfahrung gelehrt hat, so angenähert erfüllt, daß die auf diese Weise gewonnenen Grundlagen für die Deutung der Versuchsergebnisse vollauf genügen. q konnte

Zahlentafel 6.
Mischgas: eingeblassener Wasserdampf rd. 25 kg/st.
Mittelwerte.

Versuch Nr.	eingeblassene Luft (15°, 1 at) L cbm/st	Wasserdampfgehalt der Luft w_1 kg/st	eingeblassener Wasserdampf w_d kg/st	Schicht	Gaszusammensetzung						Temperatur °C
					CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
1	59,6	0,84	24,60	1	0,010	0,197	0,002	0,000	0,000	0,791	1220
				2	0,124	0,000	0,155	0,160	0,001	0,560	1090
				3	0,120	»	0,156	0,179	0,002	0,543	970
				4	0,104	»	0,199	0,182	0,003	0,512	850
				5	0,102	»	0,216	0,192	0,004	0,486	690
				Endgas	0,125	»	0,166	0,168	0,006	0,535	410
2	81,2	0,91	24,30	1	0,012	0,195	0,000	0,000	0,001	0,792	1320
				2	0,114	0,000	0,171	0,152	0,001	0,562	1180
				3	0,106	»	0,180	0,168	0,002	0,544	1040
				4	0,088	»	0,223	0,168	0,003	0,518	900
				5	0,084	»	0,239	0,174	0,004	0,499	730
				Endgas	0,110	»	0,187	0,158	0,006	0,539	450
3	101,0	1,21	24,20	1	0,005	0,203	0,000	0,002	0,000	0,790	1370
				2	0,103	0,000	0,187	0,145	0,001	0,564	1240
				3	0,093	»	0,204	0,158	0,002	0,543	1090
				4	0,073	»	0,245	0,156	0,003	0,523	940
				5	0,069	»	0,261	0,157	0,004	0,509	760
				Endgas	0,096	»	0,208	0,148	0,006	0,542	470
4	122,1	1,47	24,20	1	0,002	0,206	0,000	0,004	0,001	0,787	1400
				2	0,093	0,000	0,202	0,137	0,001	0,567	1270
				3	0,080	»	0,226	0,148	0,002	0,544	1120
				4	0,057	»	0,268	0,143	0,003	0,529	970
				5	0,053	»	0,283	0,140	0,004	0,520	780
				Endgas	0,082	»	0,228	0,139	0,006	0,545	490
5	140,7	1,55	24,10	1	0,015	0,186	0,006	0,014	0,000	0,779	1420
				2	0,083	0,000	0,218	0,130	0,001	0,568	1290
				3	0,067	»	0,249	0,138	0,002	0,544	1140
				4	0,042	»	0,291	0,129	0,003	0,535	980
				5	0,038	»	0,305	0,123	0,004	0,530	810
				Endgas	0,068	»	0,248	0,130	0,006	0,548	500
6	148,9	1,64	23,20	1	0,022	0,183	0,001	0,007	0,000	0,787	1430
				2	0,078	0,000	0,224	0,128	0,001	0,569	1300
				3	0,062	»	0,259	0,134	0,002	0,543	1150
				4	0,036	»	0,300	0,124	0,003	0,537	990
				5	0,030	»	0,313	0,116	0,004	0,537	820
				Endgas	0,063	»	0,256	0,126	0,006	0,549	510

nur auf Grund des Sauerstoffgehaltes bestimmt werden, da der verwendete Brennstoff Wasserstoff enthielt, der eine Entscheidung der Frage, welcher Betrag vom Koks und vom zersetzten Dampf herrührte, in den einzelnen Schichten unmöglich machte, da die Analyse nur die Gesamtsumme an Wasserstoff ergab.

Der Reaktionsraum der Gase im Innern des Generators zerfällt in zwei Teile: Im unteren Teil, dem eigentlichen Reaktionsraum, befinden sich die Gase in Gegenwart des zu vergasenden Brennstoffes; der obere Teil bildet den freien Gasraum, den die Gase durchheilen müssen, bevor sie den Generator verlassen. Da bei allen Versuchen die Zusammensetzung des Endgases erheblich von der

Zahlentafel 7.
Mischgas: eingeblasener Wasserdampf rd. 12,5 kg/st.
Mittelwerte.

Versuch Nr.	eingeblasene Luft (15°, 1 at) <i>L</i> cbm/st	Wasserdampfgehalt der Luft <i>w_l</i> kg/st	eingeblasener Wasserdampf <i>w_a</i> kg/st	Schicht	Gaszusammensetzung						Temperatur °C
					CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
7	36,8	0,62	12,75	1	0,031	0,170	0,005	0,005	0,000	0,789	1220
				2	0,114	0,000	0,151	0,157	0,003	0,573	1120
				3	0,117	»	0,162	0,161	0,005	0,555	1000
				4	0,119	»	0,181	0,170	0,006	0,524	800
				5	0,121	»	0,201	0,180	0,008	0,490	590
				Endgas	0,136	»	0,142	0,143	0,008	0,571	350
8	56,3	0,65	12,55	1	0,048	0,153	0,007	0,006	0,002	0,784	1280
				2	0,098	0,000	0,188	0,133	0,003	0,578	1180
				3	0,092	»	0,212	0,133	0,005	0,558	1060
				4	0,082	»	0,234	0,140	0,006	0,538	900
				5	0,077	»	0,252	0,146	0,008	0,517	680
				Endgas	0,099	»	0,194	0,127	0,008	0,572	410
9	81,9	0,90	12,50	1	0,008	0,201	0,000	0,000	0,000	0,791	1330
				2	0,076	0,000	0,224	0,114	0,003	0,583	1220
				3	0,064	»	0,248	0,117	0,005	0,566	1100
				4	0,054	»	0,276	0,122	0,006	0,542	950
				5	0,041	»	0,301	0,126	0,008	0,524	760
				Endgas	0,067	»	0,244	0,114	0,008	0,567	480
10	113,4	0,94	12,55	1	0,010	0,194	0,006	0,000	0,001	0,789	1380
				2	0,056	0,000	0,256	0,101	0,003	0,584	1260
				3	0,048	»	0,278	0,105	0,005	0,564	1140
				4	0,035	»	0,308	0,111	0,006	0,540	990
				5	0,027	»	0,322	0,113	0,008	0,530	830
				Endgas	0,048	»	0,273	0,106	0,008	0,565	520
11	128,0	1,57	13,10	1	0,006	0,204	0,000	0,006	0,003	0,781	1400
				2	0,050	0,000	0,268	0,096	0,003	0,583	1280
				3	0,042	»	0,285	0,101	0,005	0,567	1160
				4	0,034	»	0,310	0,108	0,006	0,539	1010
				5	0,023	»	0,329	0,108	0,008	0,532	850
				Endgas	0,042	»	0,281	0,104	0,008	0,565	540
12	147,3	1,68	12,50	1	0,051	0,145	0,006	0,004	0,000	0,794	1420
				2	0,043	0,000	0,270	0,096	0,003	0,588	1290
				3	0,034	»	0,295	0,096	0,005	0,570	1180
				4	0,028	»	0,320	0,096	0,006	0,550	1020
				5	0,021	»	0,334	0,107	0,008	0,530	850
				Endgas	0,036	»	0,288	0,100	0,008	0,568	550

Gasphase der obersten Kohlschicht abweicht, so sind die Reaktionen mit Verlassen der Kohlschicht noch nicht zum Stillstand gekommen.

Aus allen Versuchen erhellt, daß die Gase sich im freien Gasraum in der Weise verändern, daß der Heizwert sinkt. Da es sich hier um Unterschiede bis zu 30 vH handelt, so ist diese Erscheinung für die Technik von hoher Bedeutung.

Bei der Berechnung der Gasmenge wurde stets der Wasserdampfgehalt in Rechnung gestellt. Die Menge des eingeblasenen Dampfluftgemisches ist

$$L + D = L + \frac{24,4}{18} w_a \text{ cbm/st.}$$

Zahlentafel 8.
Luftgas: eingeblasener Wasserdampf 0,0 kg/st.
Mittelwerte.

Versuch Nr.	eingeblasene Luft (15°, 1 at) L cbm/st	Wasserdampfgehalt der Luft w _i kg/st	eingeblasener Wasserdampf w _a kg/st	Schicht	Gaszusammensetzung						Temperatur °C
					CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
13	58,5	0,57	0,0	1	0,015	0,189	0,000	0,000	0,003	0,793	1380
				2	0,058	0,000	0,239	0,021	0,002	0,680	1230
				3	0,032	»	0,281	0,022	0,003	0,662	1100
				4	0,013	»	0,320	0,022	0,005	0,640	930
				5	0,012	»	0,322	0,024	0,006	0,636	730
				Endgas	0,064	»	0,224	0,028	0,005	0,679	360
14	75,8	0,83	0,0	1	0,098	0,097	0,004	0,004	0,000	0,797	1410
				2	0,053	0,000	0,248	0,018	0,003	0,678	1280
				3	0,028	»	0,288	0,021	0,004	0,659	1140
				4	0,012	»	0,322	0,022	0,006	0,638	980
				5	0,010	»	0,325	0,023	0,006	0,636	770
				Endgas	0,047	»	0,252	0,027	0,005	0,669	410
15	98,2	1,13	0,0	1	0,004	0,204	0,000	0,000	0,002	0,790	1460
				2	0,047	0,000	0,261	0,015	0,004	0,673	1320
				3	0,022	»	0,298	0,020	0,005	0,655	1200
				4	0,010	»	0,325	0,021	0,006	0,638	1030
				5	0,008	»	0,328	0,022	0,007	0,635	830
				Endgas	0,035	»	0,277	0,025	0,005	0,658	460
16	121,8	1,18	0,0	1	0,034	0,170	0,000	0,002	0,000	0,794	1510
				2	0,041	0,000	0,274	0,012	0,005	0,668	1380
				3	0,016	»	0,308	0,018	0,006	0,652	1260
				4	0,007	»	0,328	0,020	0,007	0,638	1090
				5	0,006	»	0,332	0,021	0,008	0,633	890
				Endgas	0,027	»	0,294	0,023	0,005	0,651	500
17	152,0	1,46	0,0	1	0,007	0,199	0,000	0,012	0,000	0,782	1570
				2	0,033	0,000	0,292	0,007	0,006	0,662	1460
				3	0,008	»	0,322	0,016	0,007	0,647	1330
				4	0,004	»	0,331	0,020	0,008	0,637	1160
				5	0,003	»	0,336	0,020	0,009	0,632	960
				Endgas	0,023	»	0,306	0,021	0,005	0,645	550

Für einen beliebigen Querschnitt beträgt die Gasmenge, auf 15° und 1 at bezogen,

$$V = \frac{0,79}{N_2} \left(L - \frac{24,4}{18} w_i \right) + \frac{24,4}{18} (1 - \varphi) (w_i + w_a) \text{ cbm/st} \quad (13),$$

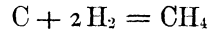
wobei N₂ den durch die Analyse ermittelten Stickstoffgehalt des Gases bedeutet. Der Wasserdampfgehalt des Endgases besteht aus drei Teilen: dem Anteil des eingeblasenen Dampfes, der unzersetzt durch die Kohlensäule geht, dem Anteil, der der Feuchtigkeit des aufgegebenen Brennstoffes entstammt, und dem Anteil, der durch die Veränderung der Gasphase neu gebildet wird. Der erste Teil beträgt

$$D = \frac{24,4}{18} (1 - \varphi) (w_i + w_a) \text{ cbm/st},$$

wobei φ dem Zersetzungsgrad der obersten Kohlschicht entspricht. Die beiden anderen Anteile berechnen sich auf folgende Weise. Der vergaste Kohlenstoff beträgt für 1 cbm Gas

$$C = \frac{12}{24,4} (\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4) \text{ kg},$$

wobei angenommen wird, daß das Methan nicht als Destillationserzeugnis vom Koks herrührt, sondern nach der Gleichung



entstanden ist. Der dem Koks entstammende Wasserdampf, auf 1 cbm Endgas bezogen, ist

$$W' = \frac{0,0386 \cdot 12}{0,8142 \cdot 18} (CO_2 + CO + CH_4) \text{ cbm.}$$

Zur Berechnung des durch Verschieben der Gasphase neugebildeten Wasserdampfes sei die Gaszusammensetzung der obersten Schicht und des Endgases gegeben durch

$$\text{Schicht 5 } CO_2' + CO' + H_2' + CH_4' + N_2' = 1$$

und

$$\text{Endgas } CO_2 + CO + H_2 + CH_4 + N_2 = 1.$$

Da stets $N_2 > N_2'$, so erleidet das Gas auf dem Weg von 5 nach dem Gasabzug eine Verdichtung. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, muß man beide Gase auf gleiche Raumeinheiten beziehen und demnach 5 mit $\frac{N_2}{N_2'}$ multiplizieren. Die gebildete Kohlensäure ist dann

$$\Delta CO_2 = CO_2 - \frac{N_2}{N_2'} CO_2',$$

und das verschwundene Kohlenoxyd beträgt

$$\Delta CO = \frac{N_2}{N_2'} CO' - CO.$$

Der freiwerdende Sauerstoff

$$O_2 = \frac{\Delta CO}{2} - \Delta CO_2$$

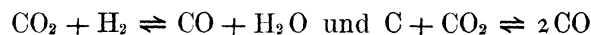
vereinigt sich mit Wasserstoff zu Wasserdampf. Es folgt, auf 1 cbm trocknes Gas bezogen,

$$W'' = 2 \left(\frac{\Delta CO}{2} - \Delta CO_2 \right) = \frac{N_2}{N_2'} (CO' + 2 CO_2') - (CO + 2 CO_2) \text{ cbm.}$$

Die stündlich erzeugte Gasmenge beträgt dann unter der Bedingung, daß das Wasser dampfförmig bleibt,

$$G = V_{lr} \cdot (1 + W' + W'') + D \text{ cbm} = \frac{0,79}{N_2} \left(L - \frac{24,4}{18} \cdot w_l \right) \left[1 + 0,0316 (CO_2 + CO + CH_4) + \frac{N_2}{N_2'} (CO' + 2 CO_2') - (CO + 2 CO_2) \right] + \frac{24,4}{18} (1 - \varphi) (w_l + w_a) \text{ cbm.}$$

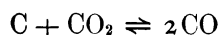
Auf die angegebene Weise war es demnach möglich, die der gemessenen Temperatur zugeordneten Konzentrationen der Gasphase festzustellen und somit der Frage näherzutreten, ob das chemische Gleichgewicht im Generator erreicht wird. Hierbei wird man auf zwei grundsätzlich verschiedene Fälle geführt. Nach den Reaktionsgleichungen



kann das Gleichgewicht ein zweifaches sein, indem einmal die Gase sich untereinander, das andere Mal sich mit der Kohle im Gleichgewicht befinden können.

Für die Beurteilung, ob das Wassergasgleichgewicht erreicht ist, ist die Kenntnis des Verhältnisses notwendig, in dem die vier Gase: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Wasserdampf, zueinander stehen. Für den Eintritt des Gleichgewichts ist $K = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}$ als Funktion der Temperatur nach

den früher entwickelten Beziehungen bestimmt. Beim Gleichgewicht mit Kohle müßte das Verhältnis $\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]}$ die in der Zahlentafel 1 und in Abb. 1 veranschaulichten Werte besitzen, wenn der Teildruck von (CO + CO₂) in jedem Falle der gleiche wäre. Bei Abweichungen hiervon ist zu beachten, daß — falls der Teildruck kleiner ist als im Gleichgewichtsfall — das Verhältnis $\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]}$ einen größeren Wert als den berechneten annehmen muß, da mit abnehmendem Druck das Gleichgewicht



sich nach rechts verschiebt, d. h. der Anteil des Kohlenoxydes gegenüber dem der Kohlensäure größer wird. Für sämtliche Versuche wurde das Verhältnis $\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]}$ und $\frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}$, sowie der Quotient $K' = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$ berechnet.

Da die Kohlensäure- und Wasserdampfkonzentration in dem in Betracht kommenden Temperaturbereich besonders dann sehr kleine Werte annimmt, wenn er sich dem Gleichgewicht nähert, so ist eine genaue Bestimmung von K' in diesem Falle wesentlich erschwert, da eine außerordentlich geringe Unsicherheit in der Ermittlung von [CO₂] bzw. [H₂O], die schon durch die Schwankungen des Generatorganges verursacht sein kann, den Quotienten K' stark beeinflusst. Ein Blick auf die Zahlentafel 1 und Abb. 1, lehrt, daß die Kohlensäurekonzentration beim Gleichgewicht mit Kohle schon von 800° ab auf Spuren sinkt, die mit der volumetrischen Analyse nicht mehr zu finden sind. Wird dem Generator in der Zeiteinheit wenig Wasserdampf zugeführt, so ist der Teildruck in den oberen Schichten so klein, daß auch andere Verfahren keine genaueren Ergebnisse der absoluten Werte herbeiführen können. Die Schwierigkeiten genauer Messung sind eben durch die Lage des Gleichgewichts bedingt, die nur von den jeweilig äußeren Bedingungen abhängt.

Die Ergebnisse der Zahlentafeln 9, 10, 11, S. 30 bis 35, sind in den Abb. 13 bis 29 dargestellt. Die Abb. 13 bis 29 zeigen die Veränderungen der Gaszusammensetzung, den Temperaturverlauf, die Zunahme des Dampfzersetzungsgades φ und des Heizwertes H_u mit steigender Schichthöhe bei verschiedenen Luftgeschwindigkeiten. Der Heizwert wurde auf die Raumeinheit des trockenen Gases bezogen, so daß sich mit der aus der Analyse folgenden Gaszusammensetzung

$$H_u = 2800 \text{ CO} + 2360 \text{ H}_2 + 7820 \text{ CH}_4 \text{ cal/cbm}$$

ergibt. Den drei Abstufungen der Dampfzufuhr (rd. 25, 12,5, 0,0 kg/st) entsprechend ergeben sich drei Versuchsreihen.

Die Wasserdampfkonzentration der Versuche mit Luftgas wurde aus später zu erörternden Gründen unter der Annahme berechnet, daß das Wassergasgleichgewicht erreicht ist. Der Wasserdampfgehalt auf 1 cbm trocknes Gas bezogen, beträgt

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}]} K_i,$$

wobei K_i die der gemessenen Temperatur entsprechende Gleichgewichtskonstante der Wassergasreaktion bedeutet und [CO₂], [CO] und [H₂] durch die Analyse bestimmt sind. Die Zusammensetzung des feuchten Gases ergibt sich dann durch Multiplikation der Analysenwerte mit $\frac{1}{1 + [\text{H}_2\text{O}]}$. Der durch die Luft stündlich zugeführte Wasserdampf ist

$$D = \frac{24,4}{18} w_i \text{ cbm},$$

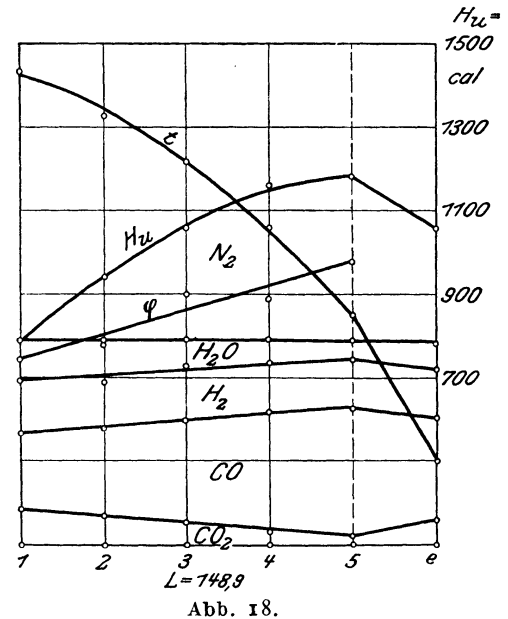
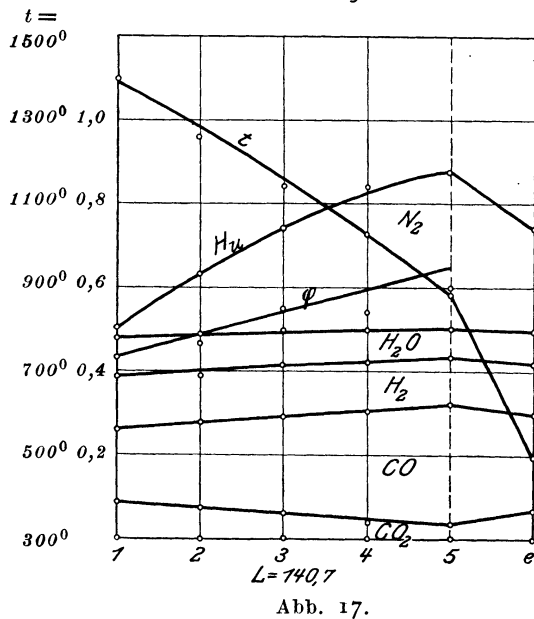
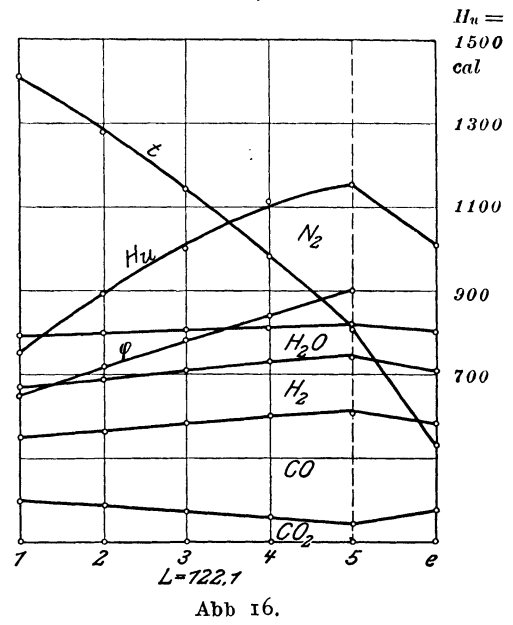
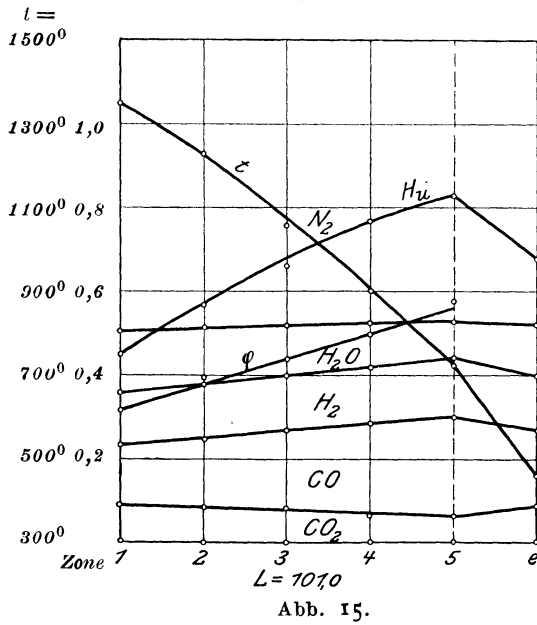
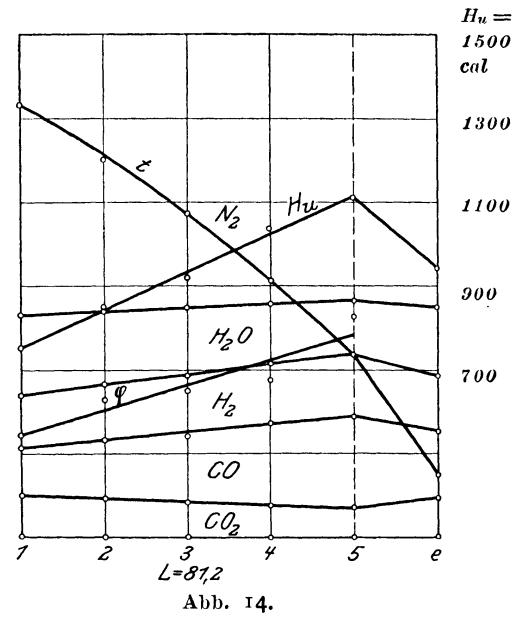
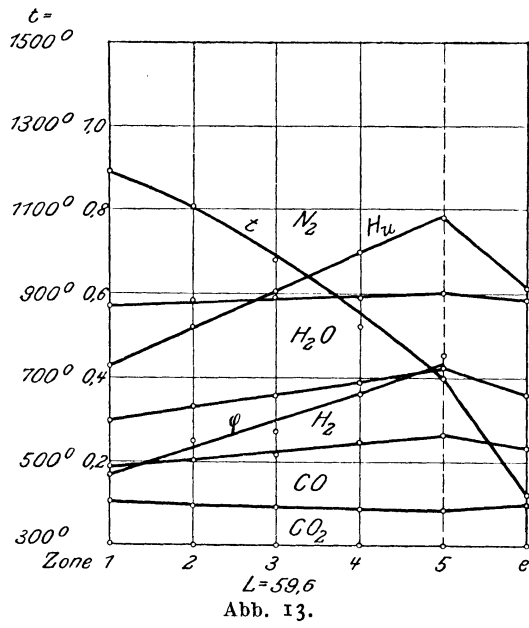


Abb. 13 bis 18. Gaszusammensetzung in verschiedenen Schichthöhen bei veränderlichen Luftgeschwindigkeiten. Mischgas: eingeblasener Wasserdampf ∞ 25 kg/st.

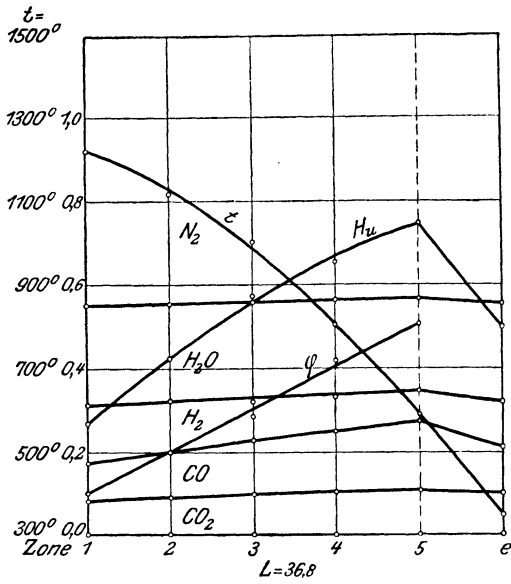


Abb. 19.

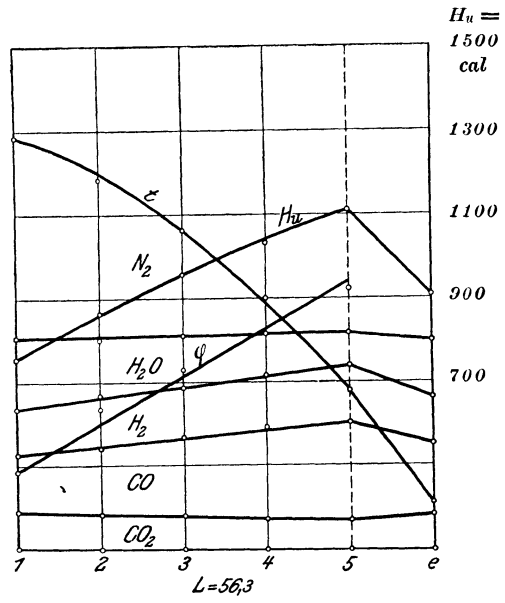


Abb. 20.

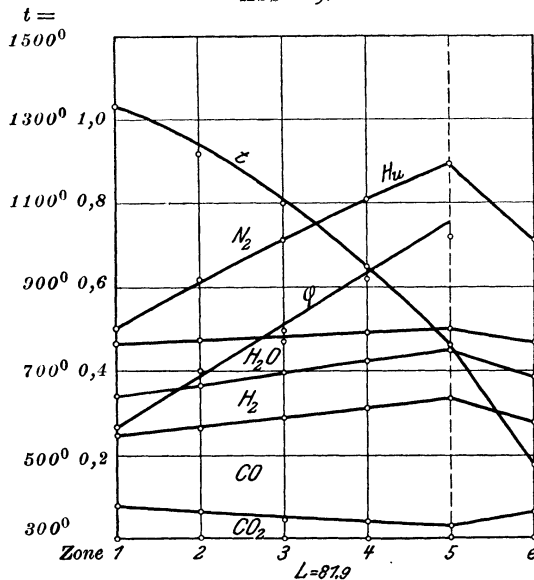


Abb. 21.

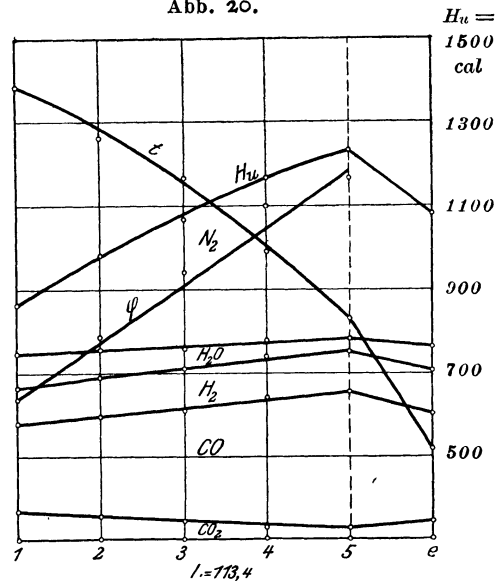


Abb. 22.

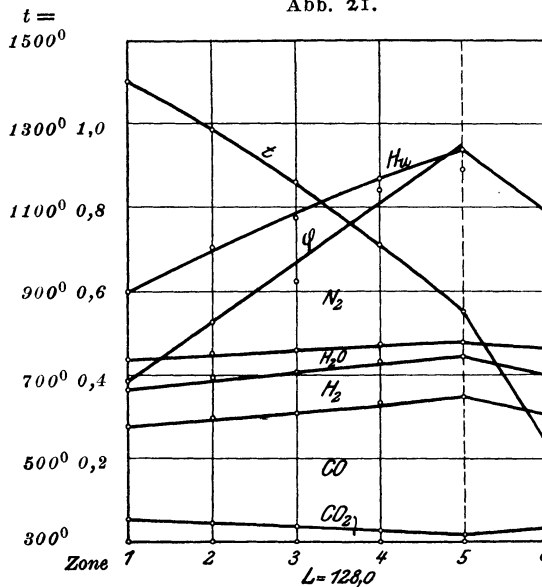


Abb. 23.

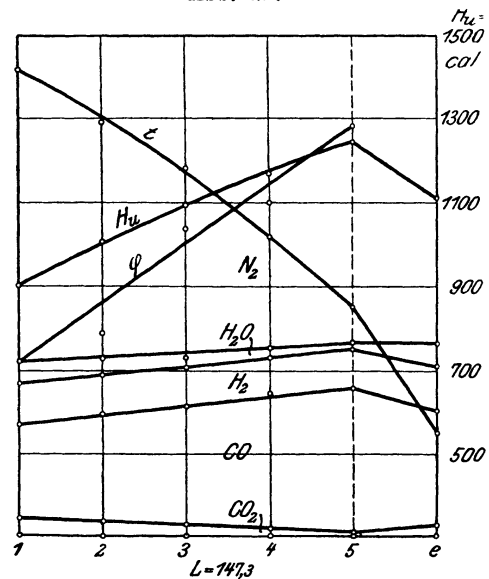


Abb. 24.

Abb. 19 bis 24. Gaszusammensetzung in verschiedenen Schichthöhen bei veränderlichen Luftgeschwindigkeiten. Mischgas: eingeblasener Wasserdampf $\sim 12,5$ kg/st.

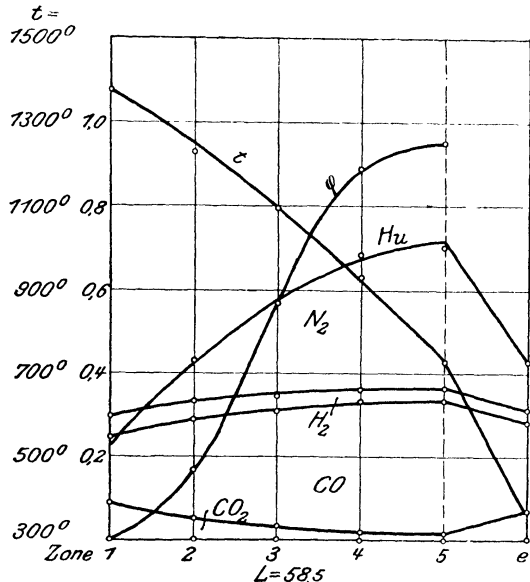


Abb. 25.

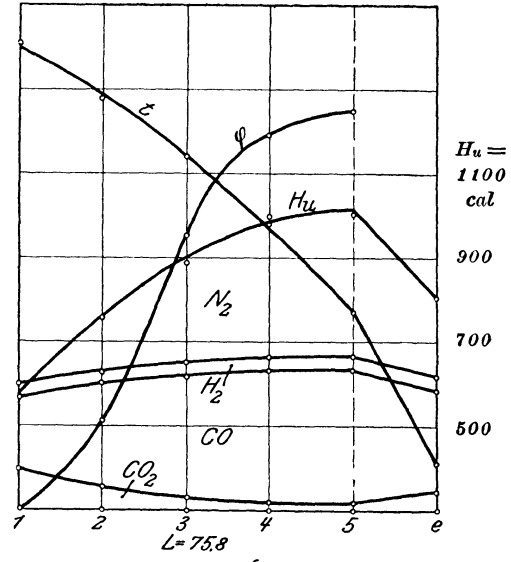


Abb. 26.

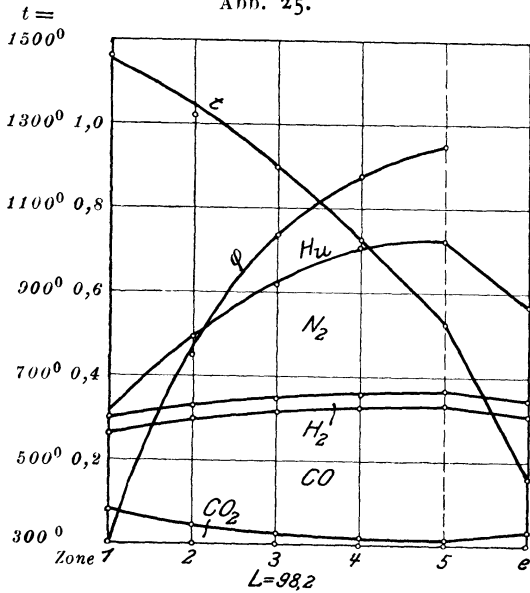


Abb. 27.

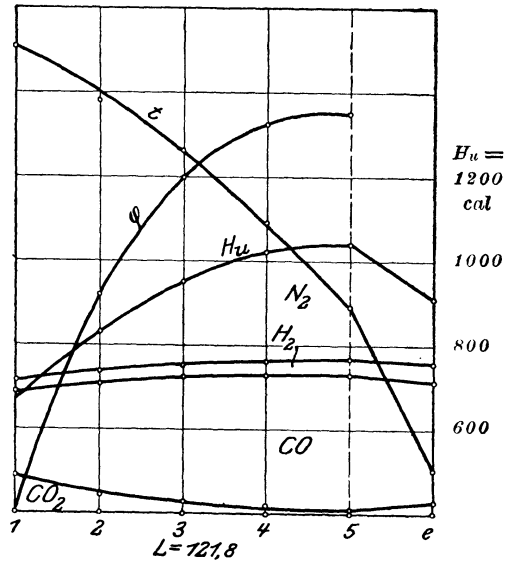


Abb. 28.

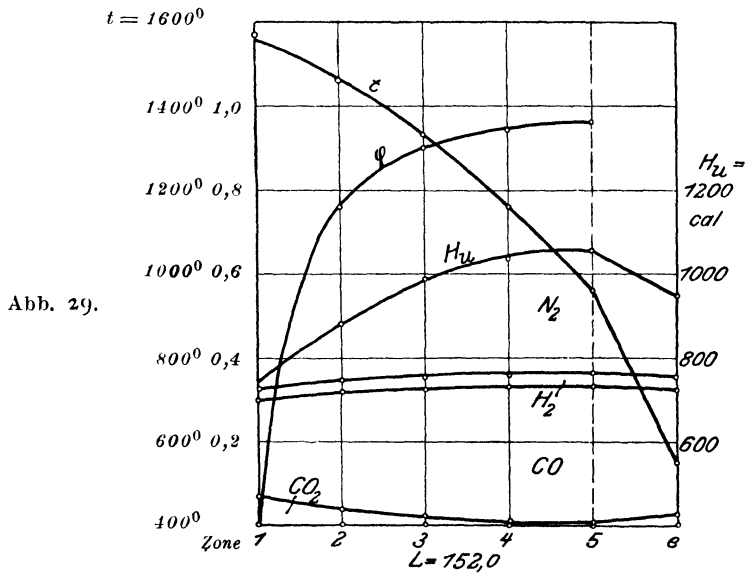


Abb. 29.

Abb. 25 bis 29. Gaszusammensetzung in verschiedenen Schichthöhen bei veränderlichen Luftgeschwindigkeiten. Luftgas: eingblasener Wasserdampf 0,0 kg/st.

die stündlich unzersetzte Dampfmenge beträgt

$$D_{us} = \frac{0,79}{[N_2]} \left(L - \frac{24,4}{18} w_1 \right) [H_2O] \text{ cbm,}$$

so daß der Zersetzungsgrad

$$\eta = 1 - \frac{D_{us}}{D}$$

wird. Die Gesamtmenge des Gases ist dann

$$\frac{0,79}{[N_2]} \left(L - \frac{24,4}{18} w_1 \right) (1 + [H_2O]) \text{ cbm/st.}$$

Da die Wasserdampf- und Methanwerte außerordentlich klein sind, so

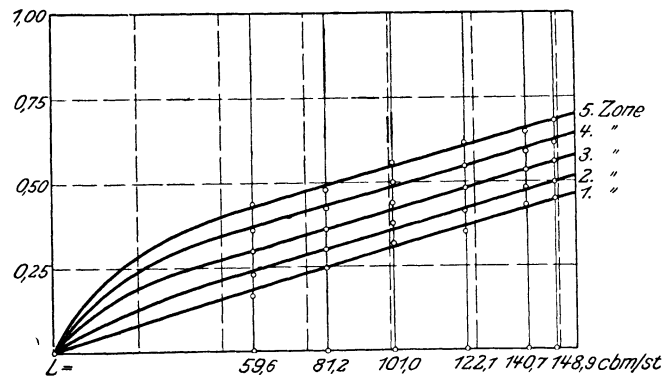


Abb. 30. Mischgas: eingeblasener Wasserdampf ~ 25 kg/st.

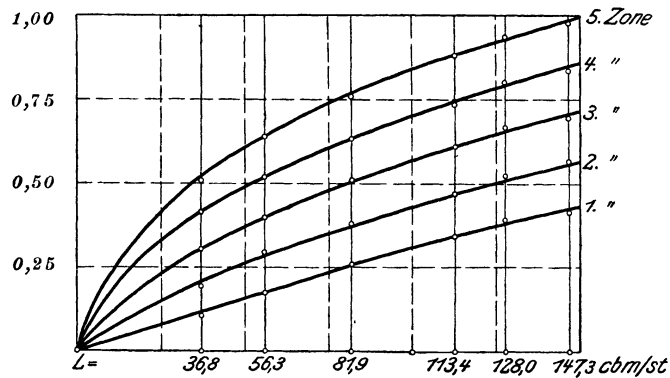


Abb. 31. Mischgas: eingeblasener Wasserdampf $\sim 12,5$ kg/st.

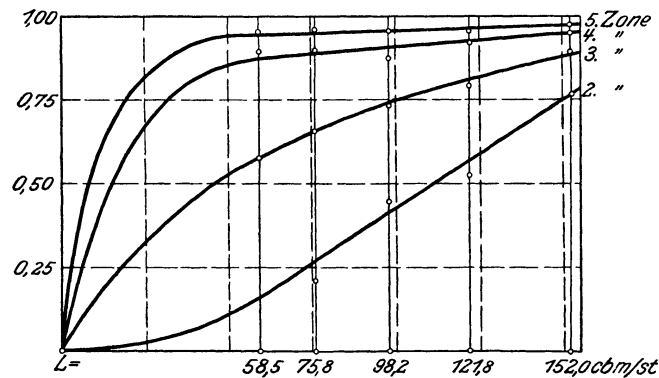


Abb. 32. Luftgas: eingeblasener Wasserdampf 0,0 kg/st.

Abb. 30 bis 32. Zersetzungsgrad des Wasserdampfes in verschiedenen Schichthöhen bei veränderlichen Luftgeschwindigkeiten.

Zahlen-
Mischgas: eingeblasener

1	2	3	4	5	6	7	8	
Ver- such Nr.	Schicht	Menge des trockenen Gases (15°, 1 at) cbm/st	Menge des Dampfes (15°, 1 at) cbm/st	erzeugte Gasmenge (15°, 1 at) cbm/st	Zersetzungs- grad des Dampfes φ	Tempe- ratur °C	Gas-	
							CO ₂	CO
1	—	58,5	34,5	93,0	0,000	—	—	—
	2	82,5	26,6	109,1	0,230	1090	0,0939	0,1171
	3	85,1	24,2	109,3	0,300	970	0,0935	0,1215
	4	90,2	21,9	112,1	0,365	850	0,0838	0,1601
	5	95,0	19,6	114,6	0,433	690	0,0845	0,1790
	Endgas	86,3	24,2	110,5	—	410	0,0977	0,1298
2	—	79,8	34,4	114,2	0,000	—	—	—
	2	112,0	23,7	135,7	0,309	1180	0,0941	0,1411
	3	115,8	21,8	137,6	0,365	1040	0,0891	0,1514
	4	121,6	19,9	141,5	0,422	900	0,0755	0,1913
	5	126,3	17,9	144,2	0,480	730	0,0735	0,2092
	Endgas	116,9	22,8	139,7	—	450	0,0920	0,1563
3	—	99,4	34,4	133,8	0,000	—	—	—
	2	139,2	21,4	160,6	0,379	1240	0,0893	0,1621
	3	144,5	19,3	163,8	0,439	1090	0,0820	0,1800
	4	150,0	17,3	167,3	0,499	940	0,0655	0,2200
	5	154,1	15,4	169,5	0,554	760	0,0628	0,2378
	Endgas	144,8	20,3	165,1	—	470	0,0841	0,1822
4	—	120,1	34,8	154,9	0,000	—	—	—
	2	167,4	20,3	187,7	0,417	1270	0,0830	0,1804
	3	174,5	18,1	192,6	0,480	1120	0,0725	0,2046
	4	179,4	15,9	195,3	0,544	970	0,0524	0,2461
	5	182,5	13,6	196,1	0,610	780	0,0494	0,2638
	Endgas	174,1	18,1	192,2	—	490	0,0743	0,2066
5	—	138,6	34,8	173,4	0,000	—	—	—
	2	192,9	18,1	211,0	0,480	1290	0,0759	0,1992
	3	201,4	16,2	217,6	0,535	1140	0,0620	0,2304
	4	204,9	14,3	219,2	0,590	980	0,0393	0,2720
	5	206,9	12,2	219,1	0,649	810	0,0359	0,2880
	Endgas	199,8	16,3	216,1	—	500	0,0628	0,2291
6	—	146,7	33,7	180,4	0,000	—	—	—
	2	203,9	16,8	220,7	0,500	1300	0,0720	0,2066
	3	213,7	14,8	228,5	0,560	1150	0,0579	0,2421
	4	216,0	12,8	228,8	0,620	990	0,0340	0,2837
	5	216,0	10,8	226,8	0,680	820	0,0286	0,2980
	Endgas	211,2	12,7	223,9	—	510	0,0595	0,2418

wurde davon Abstand genommen, sie in die Diagramme Abb. 25 bis 29 einzu-
tragen. Abb. 30 bis 32 gibt die Abhängigkeit des Dampfzersetzungsgrades von
der Luftgeschwindigkeit wieder. Da die eingeblasene Luft niemals trocken ist,
so findet auch für den Fall, daß kein Wasserdampf eingeblasen wird, eine Dampf-
zersetzung statt. Hierdurch sind die φ -Kurven der Luftgasdiagramme erklärt.
Die Abb. 33 bis 49, S. 36 bis 38, zeigen die Quotienten K' , $\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]}$ und $\frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}$ als
Funktion der Temperatur. K bezeichnet den nach Gl. (11) berechneten Gang
der Gleichgewichtskonstanten der Wassergasreaktion.

Für die Berechnungen konnte nur von den beiden Beziehungen Gebrauch
gemacht werden, wonach der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt der Gase in allen

tafel 9.
Wasserdampf rd. 25 kg/st.

10	11	12	13	14	15	16	17	18
zusammensetzung (R.-T.)				[CO] [CO ₂]	[H ₂] [H ₂ O]	K' = $\frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}$	K _t	unterer Heizwert des Gases H _u cal/cbm (15°, 1 at)
H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂					
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,1210	0,0008	0,2440	0,4232	1,35	0,496	2,53	1,95	822
0,1392	0,0016	0,2210	0,4232	1,30	0,631	2,06	1,51	885
0,1465	0,0024	0,1950	0,4122	1,91	0,751	2,32	1,09	1003
0,1590	0,0033	0,1710	0,4032	2,12	0,930	2,28	0,58	1078
0,1312	0,0047	0,2197	0,4169	1,33	0,598	2,22	—	908
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,1256	0,0008	0,1750	0,4634	1,50	0,717	2,09	2,28	846
0,1412	0,0017	0,1586	0,4580	1,70	0,893	1,90	1,77	916
0,1441	0,0026	0,1408	0,4457	2,53	1,026	2,48	1,26	1043
0,1521	0,0035	0,1240	0,4377	2,85	1,229	2,32	0,69	1110
0,1321	0,0050	0,1640	0,4506	1,70	0,806	2,11	—	944
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,1258	0,0009	0,1331	0,4888	1,82	0,943	1,93	2,49	870
0,1392	0,0018	0,1180	0,4790	2,20	1,180	1,86	1,95	957
0,1400	0,0027	0,1031	0,4687	3,36	1,356	2,48	1,40	1074
0,1429	0,0036	0,0906	0,4623	3,78	1,572	2,41	0,78	1130
0,1296	0,0053	0,1235	0,4753	2,16	1,050	2,06	—	978
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,1220	0,0009	0,1079	0,5056	2,18	1,134	1,91	2,60	891
0,1341	0,0018	0,0938	0,4932	2,82	1,431	1,97	2,06	997
0,1312	0,0028	0,0812	0,4863	4,70	1,618	2,91	1,51	1111
0,1302	0,0037	0,0691	0,4838	5,35	1,885	2,84	0,84	1154
0,1260	0,0054	0,0940	0,4937	2,79	1,340	2,08	—	1013
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,1190	0,0009	0,0859	0,5192	2,63	1,389	1,84	2,67	925
0,1279	0,0019	0,0740	0,5038	3,72	1,725	2,15	2,13	1039
0,1207	0,0028	0,0653	0,4999	6,92	1,848	3,74	1,55	1141
0,1161	0,0038	0,0557	0,5005	8,02	2,085	3,84	0,94	1175
0,1200	0,0055	0,0752	0,5074	3,64	1,597	2,28	—	1038
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,1181	0,0009	0,0763	0,5261	2,87	1,550	1,85	2,71	937
0,1252	0,0019	0,0648	0,5081	4,19	1,936	2,16	2,16	1057
0,1171	0,0028	0,0560	0,5064	8,34	2,095	3,98	1,58	1156
0,1104	0,0038	0,0476	0,5116	10,41	2,320	4,49	0,98	1181
0,1190	0,0057	0,0556	0,5184	4,06	2,140	1,90	—	1061

Schichten des Generators den für den einzelnen Versuch durch das zugeführte Dampflluftgemisch bestimmten Mengen gleich sein muß. Wählt man als Zeiteinheit die Stunde, so gilt stets die Gleichung

$$[\text{CO}_2 + 0,5 (\text{CO} + \text{H}_2\text{O})] V = 0,21 L + 0,678 (w_i + w_a),$$

wobei CO₂, CO, H₂O den Zahlentafeln 9 bis 11 zu entnehmen sind und die Gasmenge V nach der Formel (13) auf S. 23 zu berechnen ist. Da die Vergasung der Kohle nicht nur in den untersten Schichten stattfindet, sondern sich auf die ganze Kohlensäule erstreckt, so nimmt der Gasstrom dauernd Kohlenstoff auf. Es ist demnach weder eine Konstanz des Kohlenstoffes noch, da der Brennstoff Wasserstoff enthält, des Wasserstoffes in den einzelnen Querschnitten

Zahlen-
Mischgas: eingeblasener

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ver- such Nr.	Schicht	Menge des trockenen Gases (15°, 1 at) cbm/st	Menge des Dampfes (15°, 1 at) cbm/st	erzeugte Gasmenge (15°, 1 at) cbm/st	Zersetzungs- grad des Dampfes φ	Tempe- ratur °C	Gas-	
							CO ₂	CO
7	—	36,0	18,1	54,1	0,00	—	—	—
	2	49,6	14,5	64,1	0,20	1120	0,0881	0,1168
	3	51,2	12,7	63,9	0,30	1000	0,0938	0,1300
	4	54,2	10,7	64,9	0,41	800	0,0993	0,1510
	5	58,0	8,9	66,9	0,51	590	0,1049	0,1741
	Endgas	49,8	14,7	64,5	—	350	0,1049	0,1095
8	—	55,4	17,9	73,3	0,00	—	—	—
	2	75,8	12,7	88,5	0,29	1180	0,0839	0,1610
	3	78,5	10,7	89,2	0,40	1060	0,0809	0,1867
	4	81,4	8,59	90,0	0,52	900	0,0741	0,2118
	5	84,7	6,45	91,2	0,64	680	0,0715	0,2340
	Endgas	76,6	11,6	88,2	—	410	0,0860	0,1685
9	—	80,7	18,2	98,9	0,00	—	—	—
	2	109,4	11,3	120,7	0,38	1220	0,0688	0,2022
	3	112,6	8,90	121,5	0,51	1100	0,0591	0,2290
	4	118,0	6,71	124,7	0,63	950	0,0510	0,2603
	5	122,0	4,35	126,4	0,76	760	0,0395	0,2900
	Endgas	112,6	9,6	122,2	—	480	0,0617	0,2249
10	—	112,1	18,3	130,4	0,00	—	—	—
	2	151,8	9,66	161,5	0,47	1260	0,0526	0,2402
	3	157,2	7,11	164,3	0,61	1140	0,0459	0,2658
	4	164,0	4,71	168,7	0,74	990	0,0340	0,2993
	5	167,2	2,19	169,4	0,88	830	0,0262	0,3180
	Endgas	156,8	8,8	165,6	—	520	0,0454	0,2580
11	—	125,9	19,9	145,8	0,00	—	—	—
	2	170,5	9,50	180,0	0,52	1280	0,0473	0,2535
	3	175,4	6,75	182,2	0,66	1160	0,0405	0,2744
	4	184,5	3,98	188,5	0,80	1010	0,0333	0,3032
	5	186,9	1,19	188,1	0,94	850	0,0228	0,3265
	Endgas	175,9	8,7	184,6	—	540	0,0400	0,2672
12	—	145,0	19,2	164,2	0,00	—	—	—
	2	195,0	8,45	203,4	0,56	1290	0,0411	0,2584
	3	201,1	5,76	206,9	0,70	1180	0,0331	0,2870
	4	208,5	3,07	211,6	0,84	1020	0,0276	0,3158
	5	216,4	0,38	216,8	0,98	850	0,0210	0,3332
	Endgas	201,9	11,4	213,3	—	550	0,0340	0,2720

vorhanden. Eine Schwierigkeit, für die Berechnungen genaue Ergebnisse zu erhalten, liegt in dem Umstand, daß der Stickstoff als Bezugsgröße verwendet werden muß, für den der Gasanalyse ein Bestimmungsverfahren fehlt, und auf den, da er bei der Analyse als Rest angesprochen wird, sich die unvermeidlichen Beobachtungsfehler der vorangehenden Operationen vereinigen. Die Bestimmung von φ aus dem Sauerstoffbedarf des Prozesses erlangte dadurch größere Sicherheit, daß sämtliche sauerstoffhaltige Gase durch Absorption ermittelt wurden. Bei der Bestimmung des Kohlenoxyds durch Explosion hätte man nur einen Teil unmittelbar messen können.

tafel 10.
Wasserdampf rd. 12,5 kg/st.

10	11	12	13	14	15	16	17	18
zusammensetzung (R.-T.)				[CO] [CO ₂]	[H ₂] [H ₂ O]	K' = $\frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}$	K _t	unterer Heizwert des Gases H _u cal/cbm (15°, 1 at)
H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂					
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,1212	0,0023	0,2260	0,4456	1,32	0,54	2,47	2,05	720
0,1293	0,0045	0,1990	0,4434	1,39	0,65	2,13	1,62	872
0,1419	0,0050	0,1650	0,4378	1,52	0,86	1,77	0,91	955
0,1560	0,0069	0,1330	0,4251	1,66	1,17	1,42	0,35	1051
0,1102	0,0062	0,2240	0,4452	1,05	0,49	2,14	—	797
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,1139	0,0026	0,1435	0,4951	1,92	0,79	2,42	2,27	863
0,1170	0,0044	0,1202	0,4908	2,31	0,97	2,37	1,84	949
0,1267	0,0054	0,0954	0,4866	2,85	1,33	2,15	1,26	1032
0,1357	0,0074	0,0706	0,4808	3,28	1,92	1,71	0,56	1113
0,1104	0,0070	0,1318	0,4963	1,96	0,84	2,33	—	906
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,1031	0,0027	0,0946	0,5286	2,94	1,09	2,70	2,42	919
0,1080	0,0046	0,0755	0,5238	3,87	1,43	2,71	1,98	1009
0,1151	0,0057	0,0560	0,5119	5,10	2,06	2,48	1,44	1107
0,1213	0,0077	0,0372	0,5043	7,35	3,26	2,26	0,78	1202
0,1041	0,0074	0,0788	0,5231	3,65	1,32	2,76	—	1015
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0949	0,0028	0,0599	0,5496	4,56	1,58	2,88	2,57	978
0,1003	0,0048	0,0433	0,5399	5,80	2,32	2,50	2,13	1065
0,1079	0,0058	0,0280	0,5250	8,80	3,85	2,28	1,59	1171
0,1115	0,0079	0,0129	0,5235	12,14	8,65	1,41	1,02	1231
0,1002	0,0076	0,0549	0,5339	5,69	1,83	3,10	—	1077
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0909	0,0028	0,0528	0,5527	5,36	1,72	3,12	2,64	1000
0,0972	0,0048	0,0370	0,5461	6,78	2,40	2,58	2,20	1075
0,1059	0,0059	0,0211	0,5306	9,10	5,01	1,83	1,66	1170
0,1071	0,0080	0,0063	0,5293	14,31	17,0	1,84	1,09	1239
0,0989	0,0076	0,0476	0,5387	6,68	2,07	3,23	—	1094
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0919	0,0029	0,0415	0,5642	6,28	2,22	2,84	2,68	1005
0,0933	0,0049	0,0279	0,5638	8,66	3,35	2,59	2,27	1091
0,0946	0,0059	0,0145	0,5416	11,43	6,54	1,75	1,69	1169
0,1019	0,0080	0,0018	0,5341	15,85	56,5	0,29	1,09	1250
0,0945	0,0076	0,0543	0,5376	8,00	1,74	4,60	—	1105

Diskussion der Versuchsergebnisse.

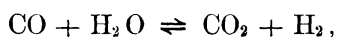
Der zeitliche Verlauf der Reaktionen, die bei der Gaserzeugung im Generator stattfinden, zerfällt in zwei Abschnitte. Der erste Teil spielt sich im Brennstoffbett in Gegenwart der Kohle, der zweite Teil im freien Gasraum ab. Es handelt sich demnach um Reaktionen im heterogenen und im homogenen System. Während man durch geeignete Wahl der unabhängig Veränderlichen — Schütthöhe, Luft- und Dampfmenge — die Zusammensetzung der Gasphase innerhalb der Kohlensäule beeinflussen kann, ist man bei den in der Technik üblichen Generatoren nicht in der Lage, einen Einfluß auf die Veränderungen

Zahlen-
Luftgas: eingblasener

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ver- such Nr.	Schicht	Menge des trockenen Gases (15 ⁰ , 1 at) cbm/st	Menge des Dampfes (15 ⁰ , 1 at) cbm/st	erzeugte Gasmenge (15 ⁰ , 1 at) cbm/st	Zersetzungs- grad des Dampfes φ	Tempe- ratur °C	Gas-	
							CO ₂	CO
13	—	57,7	0,77	58,5	0,000	—	—	—
	2	67,1	0,77	67,9	0,168	1230	0,0573	0,2361
	3	68,9	0,328	69,2	0,574	1100	0,0318	0,2796
	4	71,2	0,083	71,3	0,892	930	0,0129	0,3192
	5	71,7	0,040	71,7	0,949	730	0,0120	0,3220
	Endgas	67,1	1,8	68,9	—	360	0,0623	0,2180
14	—	74,7	1,12	75,8	0,000	—	—	—
	2	87,0	0,885	87,9	0,210	1280	0,0524	0,2455
	3	89,5	0,388	89,9	0,653	1140	0,0276	0,2840
	4	92,5	0,118	92,6	0,895	980	0,0120	0,3215
	5	92,8	0,053	92,9	0,953	770	0,0100	0,3247
	Endgas	88,4	2,2	90,6	—	410	0,0459	0,2461
15	—	96,7	1,53	98,2	0,000	—	—	—
	2	113,5	0,851	114,4	0,444	1320	0,0467	0,2591
	3	116,6	0,404	117,0	0,736	1200	0,0219	0,2969
	4	119,8	0,134	119,9	0,876	1030	0,0100	0,3248
	5	120,3	0,066	120,4	0,957	830	0,0080	0,3249
	Endgas	116,0	2,3	118,3	—	460	0,0343	0,2717
16	—	120,2	1,60	121,8	0,000	—	—	—
	2	142,1	0,765	142,9	0,522	1380	0,0408	0,2727
	3	145,6	0,348	146,0	0,792	1260	0,0160	0,3072
	4	148,9	0,123	149,0	0,923	1090	0,0070	0,3274
	5	150,0	0,071	150,1	0,956	890	0,0060	0,3317
	Endgas	146,0	2,2	148,2	—	500	0,0266	0,2894
17	—	150,0	1,98	152,0	0,000	—	—	—
	2	179,3	0,466	179,8	0,764	1460	0,0329	0,2910
	3	183,4	0,205	183,6	0,896	1330	0,0080	0,3112
	4	186,3	0,099	186,4	0,950	1160	0,0040	0,3309
	5	187,7	0,049	187,8	0,975	960	0,0030	0,3360
	Endgas	184,1	1,2	185,3	—	550	0,0228	0,3040

der Gaszusammensetzung nach Verlassen der Kohlschicht auszuüben. Ob praktische Schwierigkeiten hieran die Schuld tragen, oder ob der Umstand maßgebend ist, daß man die obwaltenden Verhältnisse bisher nicht in ihrem kausalen Zusammenhange erkannt hat, möge dahingestellt bleiben. Aus der Tatsache, daß die Verschiebung der Gasphase im freien Gasraum stets einen Verlust bedeutet, muß gefolgert werden, daß die Möglichkeit, durch äußere Mittel auf diese Veränderungen einzuwirken, Gewinn bringen muß. Bei dem heute überall sich geltend machenden Bestreben, einen möglichst großen Bruchteil des Heizwertes des vergasteten Brennstoffes in chemische Energie umzusetzen, verdient der Hinweis auf diese Möglichkeit Beachtung.

Da bei der Gaserzeugung — mag es sich um Mischgas oder Luftgas handeln — stets die vier Gase: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Wasserdampf zugegen sind, so ist schon vom theoretischen Standpunkte aus zu erwarten, daß die die relativen Mengen dieser Bestandteile des Generatorgases regelnde Beziehung



tafel II.
Wasserdampf 0,0 kg/st.

10	11	12	13	14	15	16	17	18
zusammensetzung (R.-T.)				[CO] [CO ₂]	$\frac{[H_2]}{[H_2O]}$	$K' = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]}$	K_t	unterer Heizwert des Gases H_u cal/cbm (15°, 1 at)
H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂					
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0207	0,0020	0,0124	0,6715	4,12	1,68	2,46	2,46	735
0,0219	0,0030	0,0047	0,6590	8,79	4,44	1,98	1,98	862
0,0220	0,0050	0,0011	0,6398	24,6	18,0	1,37	1,37	986
0,0240	0,0060	0,0006	0,6354	26,8	38,3	0,70	0,70	1005
0,0273	0,0049	0,0262	0,6613	3,50	1,04	3,37	—	732
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0178	0,0030	0,0101	0,6712	4,68	1,77	2,64	2,64	759
0,0207	0,0039	0,0043	0,6595	10,3	4,84	2,13	2,13	887
0,0220	0,0060	0,0013	0,6372	26,8	17,2	1,55	1,55	1000
0,0230	0,0060	0,0006	0,6357	32,5	40,1	0,81	0,81	1011
0,0263	0,0049	0,0245	0,6523	5,38	1,07	5,03	—	809
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0149	0,0040	0,0075	0,6678	5,55	2,00	2,78	2,78	796
0,0199	0,0050	0,0034	0,6529	14,9	5,77	2,35	2,35	922
0,0210	0,0060	0,0011	0,6371	32,5	18,8	1,73	1,73	1007
0,0220	0,0070	0,0005	0,6376	41,0	40,2	1,02	1,02	1025
0,0245	0,0049	0,0202	0,6444	7,91	1,20	6,60	—	873
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0119	0,0050	0,0054	0,6642	6,69	2,23	3,00	3,00	834
0,0180	0,0060	0,0024	0,6504	19,3	7,53	2,56	2,56	951
0,0200	0,0070	0,0008	0,6318	46,9	24,1	1,95	1,95	1020
0,0210	0,0080	0,0005	0,6328	55,3	44,6	1,24	1,24	1042
0,0227	0,0049	0,0165	0,6399	10,9	1,38	7,90	—	916
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0070	0,0060	0,0026	0,6605	8,84	2,70	3,28	3,28	880
0,0160	0,0070	0,0011	0,6567	40,2	14,3	2,81	2,81	994
0,0100	0,0080	0,0005	0,6366	82,8	37,6	2,20	2,20	1035
0,0200	0,0090	0,0003	0,6317	112,0	76,1	1,47	1,47	1057
0,0109	0,0050	0,0082	0,6391	13,3	2,55	5,21	—	945

die unter dem Namen Wassergasreaktion bekannt ist, für den Ablauf der stattfindenden Prozesse von grundlegender Bedeutung ist. Die Versuche bestätigen in der Tat durchgängig die Wichtigkeit dieser Reaktion für die bei der Gas-erzeugung sich abspielenden Vorgänge.

Die Verhältnisse liegen nun nicht so einfach, daß das durch die Temperatur bestimmte Gleichgewicht entsprechend dem Ausdruck

$$K = \frac{[CO] [H_2O]}{[CO_2] [H_2]}$$

in allen Fällen erreicht wird. Wäre dem so, so würde es nicht schwer sein, die Gaszusammensetzung für die verschiedensten Fälle vorauszuberechnen. Für den Eintritt des Wassergasgleichgewichtes ist das Vorhandensein seiner Komponenten allein noch nicht genügend. Er hängt wesentlich von den Reaktionsgeschwindigkeiten ab, mit denen die Gase auf einander wirken. Diese werden aber in hohem Maße von der Aktivität des Katalysators, als der hier die Kohle auftritt, beeinflußt. Die Aktivität ändert sich mit der Zeit und mit der Temperatur, ist demnach in den einzelnen Schichthöhen nicht gleich.

In den Diagrammen Abb. 33 bis 49 ist der aus der Gaszusammensetzung in den einzelnen Schichten folgende Wert K' und die für den Gleichgewichtsfall nach Gl. (11) S. 7 berechnete Größe K als Funktion der Temperatur dargestellt. Befänden sich die Gase untereinander im Gleichgewicht, so müßten beide Kurven zusammenfallen, d. h. $K' = K$ sein. Das ist im allgemeinen nicht der Fall. Bei der ersten Versuchsreihe, bei der stündlich rd. 25 kg Dampf einblasen wurden, tritt das Wassergasgleichgewicht nur in dem Bereich ein, in dem die Temperatur 1150° beträgt. Bei der zweiten Versuchsreihe, Fig. 39 bis 44, nähern sich die K' - und K -Kurve um so mehr, je höher die Luftgeschwindigkeiten sind. Bei Versuch 12 ($L = 147,3$ cbm; $w_a = 12,5$ kg) ist Gleichgewicht innerhalb der ganzen Kohlsäule vorhanden.

Für alle Versuche der zweiten Reihe (w_a rd. 12,5 kg/st) wird das Wasser-

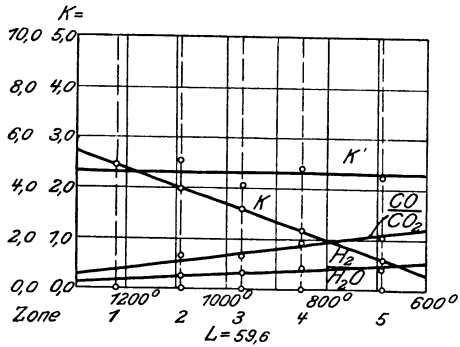


Abb. 33.

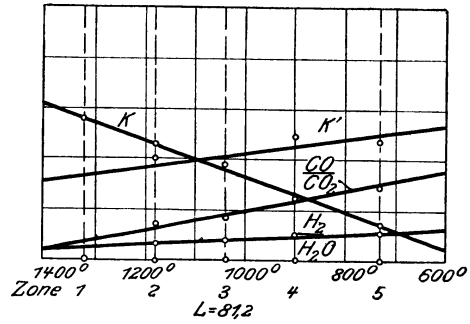


Abb. 34.

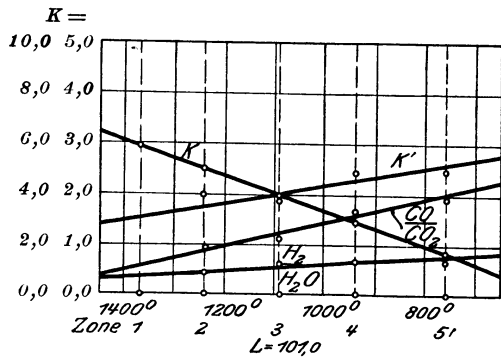


Abb. 35.

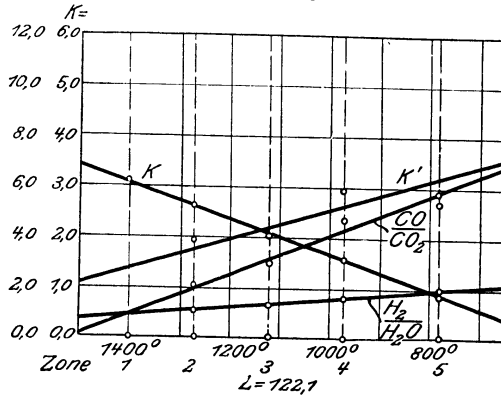


Abb. 36.

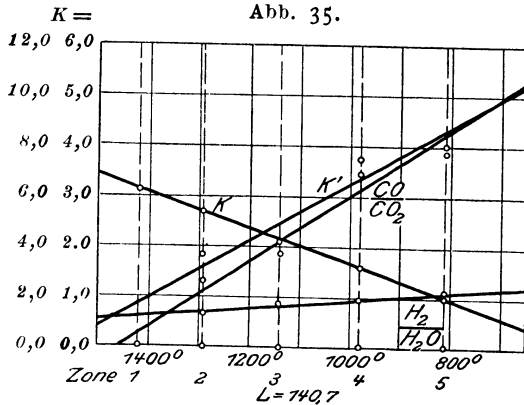


Abb. 37.

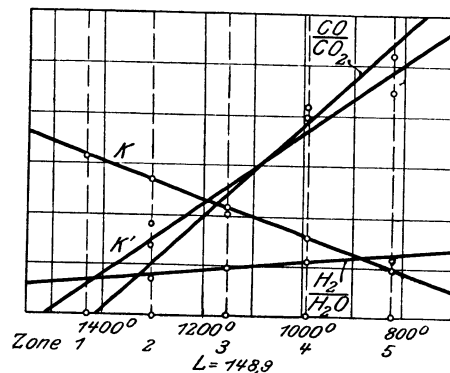


Abb. 38.

Fig. 33 bis 38. Veränderungen der Gasphase in verschiedenen Schichthöhen als Funktion der Temperatur. Mischgas: eingeblasener Wasserdampf ≈ 25 kg/st.

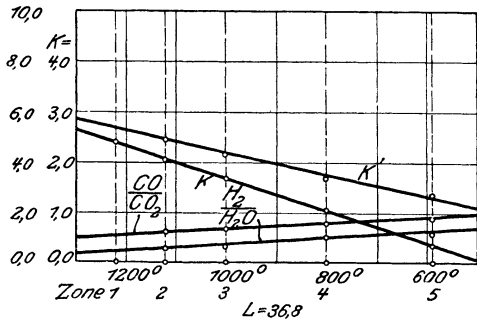


Abb. 39.

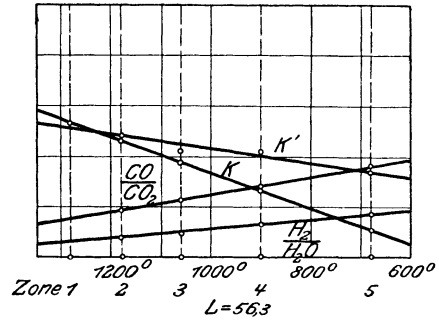


Abb. 40.

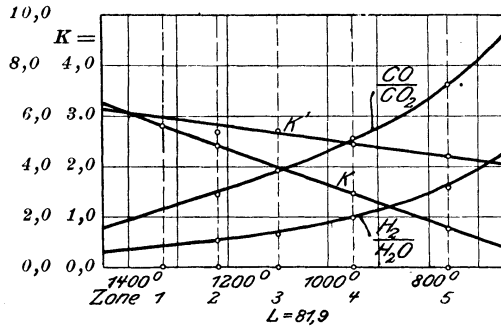


Abb. 41.

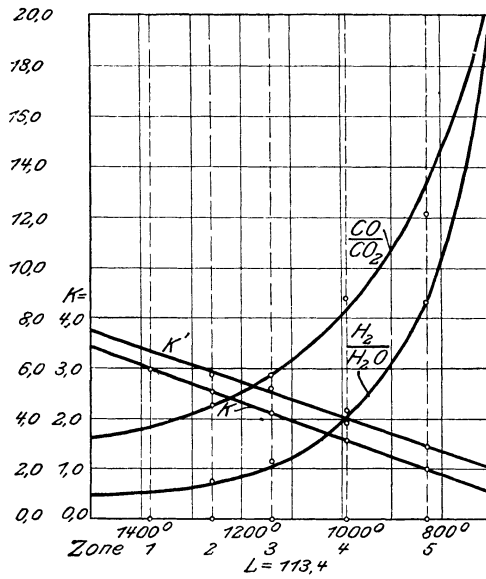


Abb. 42.

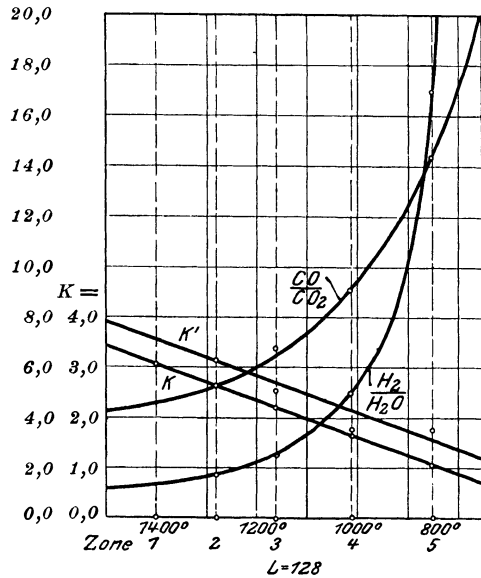


Abb. 43.

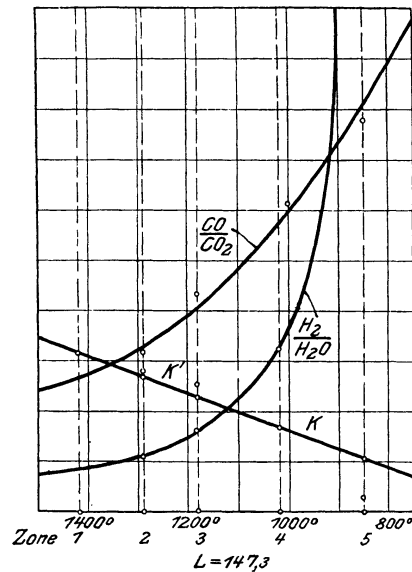


Abb. 44.

Abb. 39 bis 44. Veränderungen der Gasphase in verschiedenen Schichthöhen als Funktion der Temperatur. Mischgas: eingeblasener Wasserdampf ∞ 12,5 kg/st.

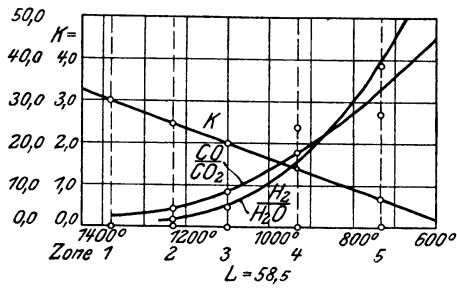


Abb. 45.

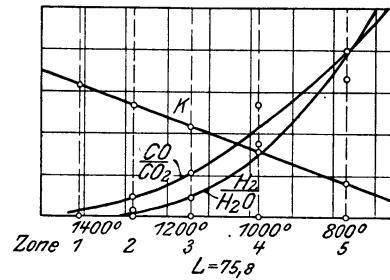


Abb. 46.

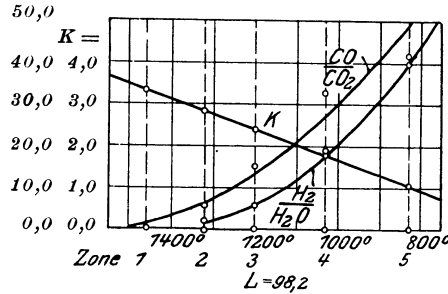


Abb. 47.

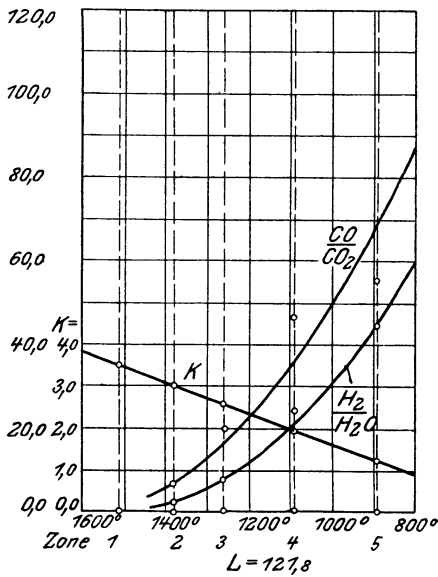


Abb. 48.

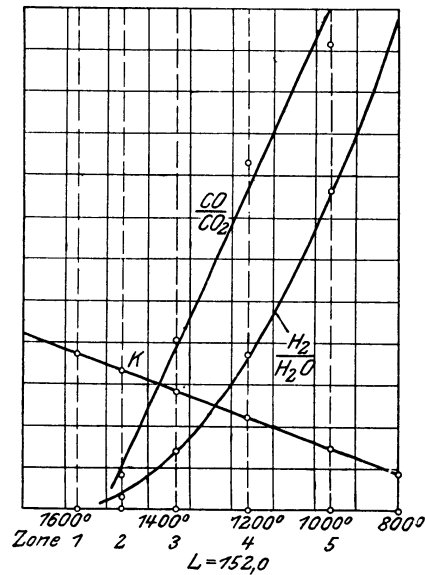


Abb. 49.

Abb. 45 bis 49. Veränderungen der Gasphase in verschiedenen Schichthöhen als Funktion der Temperatur. Luftgas: eingeblasener Wasserdampf 0,0 kg/st.

gasgleichgewicht in der untersten Brennstoffschicht unmittelbar über dem Rost erreicht, wobei die Temperatur zwischen 1300° und 1400° liegt. Für den Eintritt des Gleichgewichtes sind hiernach der Teildruck des Wasserdampfes im Dampf-Luftgemisch, der kurz mit dem Namen »Anfangskonzentration des Wasserdampfes« bezeichnet werde, und die Luftgeschwindigkeit maßgebend. Da die Luftgeschwindigkeit die Zeit bestimmt, innerhalb der die Gase mit der Kohle und untereinander in Reaktion treten können, so sind für große Luftgeschwindigkeiten, bei denen die Reaktionszeiten klein sind, kleine Teildrücke nötig. Nimmt die Anfangskonzentration des Wasserdampfes zu, so müssen die Luft-

geschwindigkeiten abnehmen, damit das Wachsen des Wasserdampfgehaltes durch die Vergrößerung der Reaktionszeit ausgeglichen wird.

Auf Grund dieser Betrachtungen kann man folgenden Schluß ziehen: Das Wassergasgleichgewicht, das für Versuch 12 für $[H_2O] = 0,117$ und $L = 147,3$ cbm/st innerhalb des ganzen Brennstoffbettes nachgewiesen wurde, muß für alle Wasserdampfkonzentrationen und Luftgeschwindigkeiten vorhanden sein, die gleich oder kleiner als diese beiden Werte sind. Hierauf gründete sich die Berechnung des Wasserdampfgehaltes der Gase, die bei der Luftgaserzeugung entstehen. Diese Erörterungen gelten nur unter der Voraussetzung, daß die Temperatur in allen Fällen genügend hoch liegt. Da die Temperatur bei gleicher Luftgeschwindigkeit mit sinkendem Wasserdampfzusatz steigt, so ist diese Bedingung in der Tat stets erfüllt.

Die Vergasung des festen Kohlenstoffes ist in den untersten Schichten nicht beendet. Es zeigt sich bei allen Versuchen, daß Dampfzersetzung, Reduktion der ursprünglich gebildeten Kohlensäure zu Kohlenoxyd und Neubildung von Kohlenoxyd auch in den übrigen Brennstoffschichten stattfinden. Eine große Schütthöhe ist demnach nicht nur der Reduktion der Kohlensäure günstig, sondern bewirkt auch außerdem eine Vermehrung des Gases an Kohlenoxyd und Wasserstoff und Abnahme an unzersetztem Wasserdampf, der aus thermischen Gründen stets schädlich ist. Für die Beschaffenheit des Kraftgases ist jedoch seine Zusammensetzung in der untersten Schicht vor allem bestimmend, da die Veränderungen, die der Gasstrom in den höherliegenden Schichten erfährt, nur zusätzlicher Art sind. Hieraus erklärt sich auch die Wichtigkeit, welche die Wassergasreaktion für die gesamte Gaserzeugung besitzt, da sie zumeist die Gasphase der untersten Schicht festlegt. Das Verhältnis, in dem die Gasbestandteile in dem für das Gleichgewicht gültigen Ausdruck $K = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}$ zueinander stehen, hängt für eine bestimmte Temperatur in erster Linie von der Anfangskonzentration des Wasserdampfes in dem eingeblasenen Dampf Luftgemisch ab. Je kleiner diese ist, um so mehr tritt der Wasserdampfgehalt gegen das gebildete Kohlenoxyd zurück. Es kommt demnach nicht nur auf Erreichen des Gleichgewichtes an, sondern die Verhältnisse müssen so gewählt werden, daß von den beiden möglichen Reaktionen des Kohlenstoffes mit Wasserdampf



die erste überwiegt. Hierauf kann man durch richtige Bemessung des eingeblasenen Wasserdampfes bestimmend einwirken. Die eintretenden Fälle werden durch die Zahlentafel 12 und die Abb. 50 erläutert. In dieser ist die Gasphase der untersten untersuchten Schicht (Schicht 2 der 2. Versuchsreihe), Heizwert und Temperatur als Funktion der Anfangskonzentration des Wasserdampfes dargestellt. Trotzdem die Temperatur bei Versuch 7 1120° beträgt, ist der Wasserdampfgehalt doppelt so groß, wie der Gehalt an Kohlenoxyd. Mit abnehmender Anfangskonzentration von H_2O steigt der Anteil des Kohlenoxydes bei sinkendem Kohlensäure- und Wasserdampfgehalt rasch. Hiermit gleichlaufend vollzieht sich eine beträchtliche Steigerung des Heizwertes des Gases. Fällt der Teildruck des Wasserdampfes im Dampf Luftgemisch von 0,335 auf 0,117 at, so nimmt der Heizwert des Gases von 720 auf 1005 cal/cbm, d. h. um 39,5 vH zu. Auf S. 7 wurde bereits gezeigt, daß die Bedingung für den Eintritt des Gleichgewichtes, die für eine bestimmte Temperatur durch den Ausdruck $K = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}$ dargestellt wird, durch die verschiedensten Werte der einzelnen

Zahlentafel 12.

Versuch Nr.	7	8	9	10	11	12	
Anfangskonzentration des Wasserdampfes	0,335	0,244	0,184	0,140	0,137	0,117	
eingeblassene Luftmenge (15 ⁰ , 1 at) cbm	36,8	56,3	81,9	113,4	128,0	147,3	
Gaszusammensetzung	CO ₂ . . R.-T.	0,0881	0,0839	0,0688	0,0526	0,0473	0,0411
	CO . . »	0,1168	0,1610	0,2022	0,2402	0,2535	0,2584
	H ₂ . . »	0,1212	0,1139	0,1031	0,0949	0,0909	0,0919
	CH ₄ . . »	0,0023	0,0026	0,0027	0,0028	0,0028	0,0029
	H ₂ O . . »	0,2260	0,1435	0,0946	0,0599	0,0528	0,0415
N ₂ . . »	0,4456	0,4951	0,5286	0,5496	0,5527	0,5642	
Temperatur °C	1120	1180	1220	1260	1280	1290	
Gleichgewichtskonstante K . . .	2,05	2,27	2,42	2,57	2,64	2,68	
$K' = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}$	2,47	2,42	2,70	2,88	3,12	2,84	
unterer Heizwert f. 1 cbm (15 ⁰ , 1 at) cal	720	863	919	978	1000	1005	
vergaster Kohlenstoff kg/st	7,00	11,36	17,69	25,35	28,60	33,00	
Wasserdampfgewicht auf 1 kg C bezogen kg	1,820	1,105	0,708	0,495	0,459	0,379	

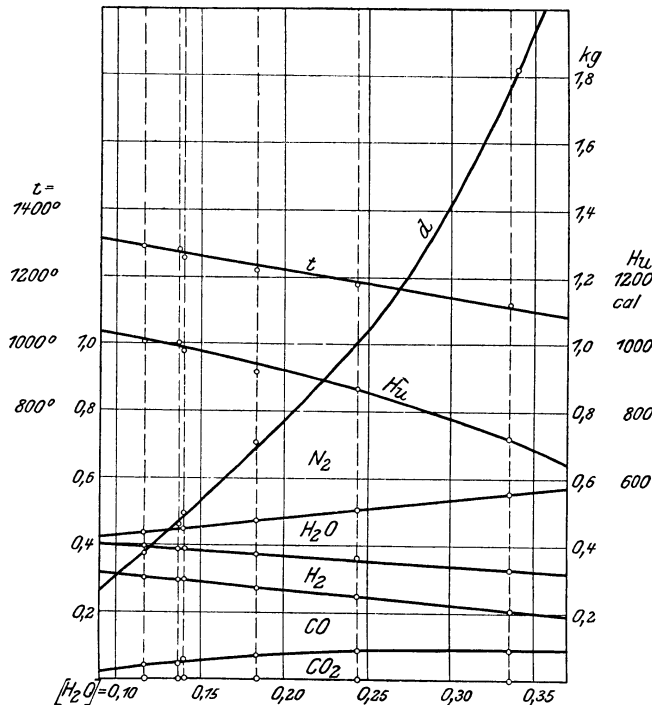


Abb. 50. Gasphase der untersten Brennstoffschicht als Funktion der Anfangskonzentration des Wasserdampfes.

Komponenten erfüllt werden kann. Da von diesen nur Kohlenoxyd und Wasserstoff einen Heizwert besitzen, so müssen die äußeren Bedingungen bei der praktischen Gaserzeugung so gewählt werden, daß vorzugsweise Kohlenoxyd und Wasserstoff entstehen. Das wird aber in erster Linie durch die richtige Wahl von Luft zu Dampf erreicht, da hohe Temperatur allein — wie Versuch 7 schlagend beweist — auch beim Erreichen des Gleichgewichtes eine Bildung von viel Kohlensäure und Wasserdampf nicht ausschließt.

Der schädliche Einfluß, den eine zu reichlich bemessene Dampffuhr auf die Gaszusammensetzung ausübt, wird um so mehr in die Erscheinung treten, je geringer die Schütthöhe ist, da dann dem in der unteren Schicht erzeugten Gas die Möglichkeit fehlt, den Ueberschuß an Wasserdampf und Kohlensäure in

Wasserstoff und Kohlenoxyd umzusetzen. Um einen Anhalt zu geben, welche Wasserdampfmenge als günstig anzusehen ist, wurde das auf 1 kg vergastem Kohlenstoff bezogene Dampfgewicht d berechnet. Da in der Stunde

$$C = \frac{12}{24,4} (\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4) \frac{0,79}{\text{N}_2} \left(L - \frac{24,4}{18} w_l \right) \text{ kg}$$

Kohlenstoff vergast werden, wobei CO_2 , CO , CH_4 und N_2 den Analysenwerten des Endgases zu entnehmen sind, so folgt

$$d = \frac{w_d}{C} \text{ kg/kg C.}$$

Man erkennt, daß etwa 0,4 kg Wasserdampf auf 1 kg Kohle das beste Gas liefert. In praktischen Betrieben ist man oft aus anderen Gründen gezwungen, mehr Wasserdampf, als erwünscht, einzublasen, um Nachteile zu mindern, die in der Beschaffenheit des Brennstoffes liegen. Das erzeugte Gas wird dann immer geringeren Heizwert besitzen als im normalen Fall, und man wird sich mit diesem Ergebnisse abfinden müssen, da die Forderung ungestörten Generatorganges schwerer wiegt als das Verlangen nach höchster Ausnutzung des Brennstoffes.

Für den Eintritt des Wassergasgleichgewichts unmittelbar über dem Rost müssen demnach stets die beiden Bedingungen erfüllt sein, daß die Zeit und der katalytische Einfluß der Kohle hinreichend groß sind, um die durch die Vergasung des Kohlenstoffes und die Zersetzung des Wasserdampfes entstehenden Gase miteinander ins Gleichgewicht zu setzen. Hierbei ist anzunehmen, daß diese Betrachtungen auch auf andere Brennstoffe als Koks ausgedehnt werden dürfen, da der in den untersten Schichten jedes Generators zur Vergasung kommende Brennstoff sich reinem Kohlenstoff immer mehr oder weniger nähern wird. Die Temperatur bleibt hierbei außer Betracht, da sie in der untersten Schicht wohl immer genügend hoch liegt. Für die ausgeführten Versuche fällt sie nie unter 1220° .

Der Umstand, daß das Wassergasgleichgewicht besonders leicht in der tiefsten Schicht auftritt, obwohl hier wegen hoher Temperatur und großer Gasgeschwindigkeit die Reaktionszeit verhältnismässig klein ist, legt die Vermutung nahe, daß der beschleunigende Einfluß fester Stoffe auf die Reaktionen an dieser Stelle einen besonders großen Wert erhält. Da die Aktivität der Kohle in einzelnen Schichthöhen nicht allzu verschieden sein kann, so müßte ein nur in den unteren Querschnitten vorhandener fester Stoff die Ursache erhöhter katalytischer Wirkung sein. Diese kann aber leicht in der Bildung der Asche liegen. Das Wesen der katalytischen Wirkung wäre dann auf Zwischenreaktionen zurückgeführt, deren Annahme sich in anderen näher studierten Fällen als richtig erwiesen hat.

Der Einfluß des Mischverhältnisses der dem Generator zugeführten Luft- und Dampfmengen auf die Gaserzeugung kann aber noch von einem anderen Standpunkt aus betrachtet werden. Zu diesem Zwecke kann man sich vorstellen, daß der Luftsauerstoff zunächst vollständig zu Kohlensäure verbrennt, und daß Wasserdampf und Stickstoff auf die entstehende hohe Temperatur erwärmt werden, ohne daß ersterer Gelegenheit fände, sich zu zersetzen. Die auf diese Weise in der Zeiteinheit für 1 cbm eingeblasenes Dampfluftgemisch freiwerdende Wärmemenge ist

$$Q = \frac{0,21 L}{(L + D)} \frac{12}{24,4} \cdot 8140 + i \frac{w_d}{L + D} \text{ cal,}$$

wobei 8140 den Heizwert des Kohlenstoffes in cal/kg und i den Wärmehalt

des Dampfes bedeutet. Die durch Q bestimmte Temperatur t hängt außer von i und den spezifischen Wärmen der Gase wesentlich vom Partialdruck der Kohlensäure ab, der stöchiometrisch aus dem Mischverhältnis des eingeblasenen Dampfluftgemisches folgt. Für die Teildrücke des erzeugten Gases besteht die Beziehung

$$\left(\frac{0,21L}{L+D}\right) \text{CO}_2 + \left(\frac{D}{L+D}\right) \text{H}_2\text{O} + \left(\frac{0,79L}{L+D}\right) \text{N}_2 = 1,$$

und man erkennt, daß die erreichbare Temperatur

$$t = f\left(\frac{0,21L}{L+D}, i\right)$$

eine Funktion des Kohlensäuregehaltes und der durch den Dampf zugeführten Wärme ist. Mit der Zunahme von Q in der Zeiteinheit wächst der Bruchteil λQ , der zur Reduktion der gebildeten Kohlensäure und zur Zersetzung des Wasserdampfes verwendet werden kann. Für eine unveränderliche Luftmenge L muß die Temperatur t mit zunehmendem Wasserdampfgehalt D sinken, so daß auch λQ kleiner wird und infolgedessen weniger Kohlenoxyd und Wasserstoff erzeugt werden kann. Mit den mittleren spezifischen Wärmen nach Langen für 1 cbm von 15° und 1 at

$$\begin{aligned} [C_p]_0^t &= 0,361 + 0,0001 t \text{ für Kohlensäure,} \\ &= 0,324 + 0,000085 t \text{ für Wasserdampf,} \\ &= 0,277 + 0,000025 t \text{ für Stickstoff} \end{aligned}$$

berechnet sich die erreichbare Temperatur t beim Ausschluß von Wärmeverlusten aus der Verbrennungsgleichung

$$\frac{0,21L}{L+D} \frac{12}{24,4} \cdot 8140 + i \frac{w_a}{L+D} = \frac{0,21L}{L+D} \int_0^t C_{p\text{CO}_2} dt + \frac{D}{L+D} \int_0^t C_{p\text{H}_2\text{O}} dt + \frac{0,79L}{L+D} \int_0^t C_{p\text{N}_2} dt,$$

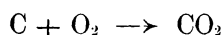
in der der Einfluß der Dampfwärme $i \frac{w_a}{L+D}$ auf t gegen den Einfluß der Verbrennungswärme zurücktritt.

Wenn hiernach die Forderung gerechtfertigt erscheint, daß die erreichbare Temperatur t und damit λQ möglichst groß sein soll, so erhebt sich weiterhin die wichtige Frage, in welchem Verhältnis sich diese zur Bildung von Kohlenoxyd und Wasserstoff notwendige Wärme auf die Reduktion von Kohlensäure und Zersetzung von Wasserdampf verteilt. Diese Frage kann in allen den Fällen beantwortet werden, bei denen nach Ablauf der Reaktionen die vier Komponenten Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlensäure und Wasserdampf sich im Gleichgewicht befinden müssen, da die hierfür notwendige Bedingung in der Beziehung $K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$ ihren analytischen Ausdruck findet. Ist das Gleichgewicht nach stattgefundener Reaktion nicht erreicht, so kann der Reduktions- und Zersetzungsgrad nicht so einfach bestimmt werden, da diese Bedingung dann fehlt und an ihre Stelle ein verwickelterer Ausdruck treten muß, der von den Reaktionsgeschwindigkeiten abhängen wird. Es soll aus diesem Grunde davon abgesehen werden, für den Zersetzungsgrad η des Wasserdampfes eine für alle Verhältnisse gültige Beziehung aufzustellen. Es wird aber weiterhin an einem Beispiel gezeigt werden, wie man die Gaszusammensetzung für jeden Querschnitt der Kohlensäule, von den unabhängig Veränderlichen ausgehend, vorausberechnen kann, wenn das Wassergasgleichgewicht unmittelbar über dem Rost erreicht wird und die Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion der Temperatur bekannt sind.

Auch aus der Temperaturkurve des einzelnen Versuches ist ersichtlich, daß die Vergasung des Kohlenstoffes in der unteren Zone nicht beendet ist. Der rasche Abfall der Temperatur mit zunehmender Schichthöhe weist auf die Gegenwart endothermer Reaktionen hin, die sich als Reduktion der Kohlensäure und Zersetzung von Wasserdampf abspielen. Hierbei bildet, da freier Sauerstoff niemals festgestellt wurde, der aus dem Wasserdampf stammende Sauerstoff mit Kohlenstoff entweder unmittelbar Kohlenoxyd oder erneut Kohlensäure, die zum Teil sofort zu Kohlenoxyd reduziert wird. Hierbei möge die Frage erörtert werden, ob sich Kohlenoxyd überhaupt unmittelbar im Generator bilden kann. Die Analysen der ersten Schicht bestätigen die Annahme, daß aus dem Luftsauerstoff in erster Linie Kohlensäure entsteht, die erst nachträglich zu Kohlenoxyd reduziert wird. Das steht im Einklang mit den anderen Orten gewonnenen Erfahrungen, wonach Sauerstoff niemals primär unter Spaltung seines Moleküls reagiert. Ob der durch Dampfzersetzung freiwerdende Sauerstoff bei hoher Temperatur unmittelbar Kohlenoxyd bildet oder den Umweg über die Kohlensäurebildung einschlägt, dürfte durch meßtechnische Hilfsmittel nicht festzustellen sein, da die Reaktion in ihren einzelnen Phasen nicht festgehalten werden kann.

Aber noch ein Punkt ist von Bedeutung. Das Wassergasgleichgewicht erfährt, falls es in der untersten Zone eingetreten ist, in jedem folgenden Querschnitt keine einfache Verschiebung mit der Temperatur, sondern muß sich, den neu entstandenen Mengen entsprechend, stets von neuem einstellen. Ob diese Neueinstellung eintritt oder ausbleibt, hängt von der Größe der Reaktionsgeschwindigkeiten ab.

Die Vermutung, daß sich das Wassergasgleichgewicht im untersten Querschnitt des Brennstoffbettes am leichtesten einstellen muß, kann durch eine weitere Betrachtung gestützt werden. In dieser Schicht treten die seine Bildung bedingenden Komponenten: Kohlensäure, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Wasserdampf niemals gleichzeitig ein, wie es in allen anderen Querschnitten der Kohlensäule der Fall ist. Der untersten Schicht wird stets nur Luft und Wasserdampf zugeführt, und da der Luftsauerstoff mit Kohlenstoff zunächst nur nach der Gleichung



reagiert, so sind bei Beginn des Prozesses nur die beiden Komponenten Kohlensäure und Wasserdampf vorhanden, aus denen sich durch Reduktion und Zersetzung erst in zweiter Linie Kohlenoxyd und Wasserstoff in jener relativen Menge bildet, die das Gleichgewicht nach Maßgabe des Ausdrucks $K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$ erfordert. In den höherliegenden Schichten wird die weitere Kohlenoxyd- und Wasserstoffbildung durch Geschwindigkeitskonstanten geregelt, und die relativen Mengen werden sich erneut ins Gleichgewicht setzen, wenn die Reaktionszeit und der katalytische Einfluß der festen Stoffe genügend groß ist.

Bei dieser Sachlage ist es auch erklärlich, warum die aus der Gaszusammensetzung berechnete Größe K' , falls sie mit der Gleichgewichtskonstanten K der Wassergasreaktion nicht übereinstimmt, in den unteren Schichten kleiner, in den oberen größer als K ist. Zu Beginn des Prozesses sind die Kohlensäure- und Wasserdampfkonzentrationen durch das Mischungsverhältnis von Dampf und Luft zu

$$[\text{CO}_2] = \frac{0,21 L}{L + D} \quad \text{und} \quad [\text{H}_2\text{O}] = \frac{D}{L + D}$$

bestimmt. Da in dem Ausdruck $K' = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$ zu gleicher Zeit $[\text{CO}] = 0$ und $[\text{H}_2] = 0$ ist, so nimmt der Quotient $\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]}$ im weiteren Verlauf zu, der Quotient $\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]}$ ab, und die Änderung von K' hängt von dem Einfluß ab, den das Verhältnis dieser Zu- und Abnahme ausübt. Es muß mithin stets mindestens einen Querschnitt der Kohlensäule geben, in dem die Gase untereinander im Gleichgewicht sind. Die Temperatur dieser Schicht ist durch den Schnittpunkt der K - und K' -Kurve und, da man den Verlauf der Temperatur mit zunehmender Schichthöhe kennt, die Lage der Schicht selbst bestimmt.

Da das Wassergasgleichgewicht nicht in allen Punkten des Brennstoffbettes vorhanden sein kann, so erhebt sich die Frage, wie weit sich in diesen Fällen die stattfindenden Reaktionen dem Gleichgewichtszustand nähern. Der Abstand vom Gleichgewicht, den die Gasphase bei einer bestimmten absoluten Temperatur T besitzt, läßt sich durch Anwendung des zweiten Hauptsatzes zahlenmäßig berechnen. Dieser Satz — auf chemische Reaktionen angewandt — besagt, daß, wenn Anfangs- und Endzustand durch die gleiche Temperatur T gekennzeichnet sind, dann der betreffende Prozeß bei bester Ausnutzung einen ganz bestimmten Betrag von äußerer Arbeit zu leisten vermag, der ebenfalls nur vom Anfangs- und Endzustand abhängt. Diese äußere Arbeit wird durch die Größe der freien Energie F gemessen, die, wie bereits auf S. 3 gezeigt wurde, für den Gleichgewichtsfall null beträgt. Es ist klar, daß F eine Funktion der Temperatur und der Konzentration der Gasphase sein muß, daß also die Beziehung

$$dF = \frac{\partial F}{\partial T} dT + \frac{\partial F}{\partial c_n} dc_n$$

besteht, und daß für eine isotherme Zustandsänderung $dT = 0$ F um so größer ist, je verschiedener die Konzentrationen der Gasphase c_n von der Zusammensetzung im Gleichgewichtsfalle sind.

Bezeichnet p den Druck, v das Molekularvolumen, R die Gaskonstante, so folgt aus der Beziehung $dF = -sdT - Apdv$ für $T = \text{konst}$:

$$dF = -Apdv$$

und mit Hilfe von $pv = RT$:

$$dF = -ART \frac{dv}{v}$$

oder integriert:

$$F = ART \ln \frac{v'}{v}.$$

Führt man statt des Molekularvolumens die Konzentration $c = \frac{1}{v}$ ein, so wird

$$F = ART \ln \frac{c}{c'}.$$

Die Konzentrationen c_n bestimmen die für jeden Versuch berechnete Größe K' , so daß der Abstand vom Gleichgewicht in jedem Falle durch

$$F = ART \ln \frac{K}{K'}$$

gemessen wird. Ersetzt man den natürlichen Logarithmus durch den dekadischen und führt man $AR = 1,98$ cal im Wärmemaß ein, so wird für 1 Mol

$$F = 1,98 \cdot 2,30 T \log \frac{K}{K'} \text{ cal.}$$

Je nachdem, ob die durch den Vorgang verschwindenden Stoffe in größerer, die entstehenden in kleinerer Konzentration vorhanden sind, als dem Gleichgewichtsfall entspricht, findet der Vorgang in der einen oder anderen Richtung statt. Ist $K' = K$, so ist das Gleichgewicht erreicht, und es tritt keine Veränderung ein ($F = 0$).

Bei Versuch 6, $L = 148,9$ cbm/st und $w_d = 23,2$ kg/st unterscheiden sich zu Beginn und Ende der Kohensäule die K' - und K -Werte am meisten. Aus diesem Grunde ist der Abstand vom Gleichgewicht hier größer als bei allen anderen Versuchen. Nach den vorgenommenen Messungen ist

$$\begin{array}{l} \text{für Schicht 2 } t = 1300^\circ, K' = 1,85, K = 2,71 \\ \text{» } \text{ » } \text{ 5 } t = 820^\circ, K' = 4,49, K = 0,98. \end{array}$$

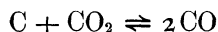
Es folgt $F_2 = 1183$ cal und $F_3 = 3400$ cal/Mol. Die molekulare Reaktionswärme berechnet sich im ersten Fall zu $937 \cdot 24,4 = 22890$, im zweiten Falle zu $1183 \cdot 24,4 = 28850$ cal. Hieraus folgt, daß die unausgeglichene freie Energie nur 5,2 bzw. 11,8 vH des Heizwertes beträgt, daß also die Reaktion bis nahe an den Gleichgewichtszustand fortschreitet.

Hiermit ist der umfassende Einfluß der Wassergasreaktion



auf die bei der Gaserzeugung sich abspielenden Prozesse erwiesen, da sich entweder die Gaszusammensetzung in den einzelnen Schichten des Brennstoffbettes nach Maßgabe der Reaktionsgleichung einstellt oder die Reaktion für den Fall, daß das Gleichgewicht nicht erreicht wird, erst in geringem Abstand vom Gleichgewicht zum Stillstand kommt. Da bei allen Versuchen an Generatoren die Wasserdampfkonzentration und die Temperatur bisher nicht gemessen wurden, so fehlten die experimentellen Grundlagen, die die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik auf die inneren Vorgänge im Generator ermöglichten. Hierzu kommt weiterhin, daß die Beurteilung der Verhältnisse dadurch erschwert wird, daß man sämtliche Schlüsse über den Verlauf der im Innern stattfindenden Reaktionen bisher nur auf die Zusammensetzung des Endgases gründete, die im freien Gasraum des Generators einer Verschiebung unterworfen ist, deren Größe nicht gleich sein kann, da sie von den Reaktionsgeschwindigkeiten abhängt, die von Fall zu Fall andere sind.

Die Wichtigkeit des Kohlensäure-Kohlenoxydgleichgewichts



tritt gegen die Wassergasreaktion bei der Gaserzeugung zurück, da die zur Verfügung stehenden Zeiten trotz der starken katalytischen Wirkung der Kohle niemals ausreichen, die Gase mit der Kohle ins Gleichgewicht zu setzen. Die von verschiedenen Forschern¹⁾ bei der Untersuchung des Kohlensäure-Kohlenoxydgleichgewichts erhaltenen Ergebnisse dürfen nicht unmittelbar auf die Vorgänge im Generator übertragen werden, weil der Eintritt des Gleichgewichts nicht nur von Druck und Temperatur, sondern auch von der Zeit abhängt, die von vorhandenen Katalysatoren beeinflusst wird. Die Reaktionszeiten im Generator sind nun bei weitem kürzer, als sie bei allen ausgeführten Bestimmungen waren. Der Gleichgewichtszustand wurde bei diesen je nach der Temperatur zum Teil erst nach Stunden und Tagen erreicht.

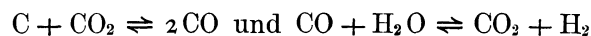
¹⁾ Boudouard, *Compte rendu* 1900, *Ann. de Chimie et de Physique* 1901 Vol. 354. — M. Mayer, *Kohlenoxyd-Kohlensäuregleichgewicht*. Habilitationsschrift, München 1908. — Rhead und Wheeler, *The effect of temperature on $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$* . *J. Chem. Soc.* 1910 S. 2178; 1912 S. 831, 846.

Aus diesem Grunde ist bei allen Versuchen dieser Arbeit der Quotient $\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]}$ erheblich kleiner, als er sich bei dem gleichen Teildruck von $(\text{CO} + \text{CO}_2)$ nach den früher ermittelten Beziehungen beim Gleichgewicht mit Kohle ergibt. Obwohl der Grenzwert $\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]}$ demnach nicht erreicht wird, so kann man ihn durch Herabsetzen der Wasserdampfzufuhr und Vergrößerung der Schütthöhe erheblich steigern, wie ein Vergleich der Versuche 1 und 17 lehrt, bei denen in Zone 5 bei einer Temperatur von 690° bzw. 960° das Verhältnis $\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} = 2,12$ bzw. $112,0$ beträgt. Eine Erhöhung von $\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]}$ über einen mittleren Wert hinaus findet allerdings stets auf Kosten des Wasserstoffgehaltes statt, da wegen des Gleichgewichtes der Wassergasreaktion die Gase in einem bestimmten, für eine gegebene Temperatur festen Verhältnis

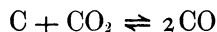
$$\frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = f(t)$$

zueinander stehen müssen. Hieraus folgt auch in Uebereinstimmung mit den Versuchen, daß ein großer Wert für $\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]}$ immer die Folge einer sehr heißen Vergasung ist, bei der die Wasserdampfkonzentration verschwindend klein wird. Für die Größe des Verhältnisses $\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]}$ sind zumeist praktische Gründe entscheidend, da man mit Rücksicht auf den angestrebten Wasserstoffgehalt des Gases und zur Vermeidung der Bildung flüssiger Schlacke mehr oder weniger Dampf zuführen muß, der die Temperatur und den Wert des Verhältnisses $\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]}$ herabsetzt.

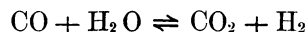
Die Lage der beiden Gleichgewichte



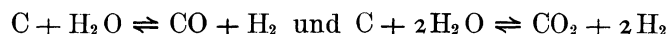
innerhalb der bei der Gaserzeugung auftretenden Temperaturen gibt aber noch zu einer weiteren Bemerkung Anlaß. Man wird eine um so höhere Ausnutzung des vergasteten Brennstoffes erreichen, je geringer der Kohlensäure- und Wasserdampfgehalt des Gases ist. Da beim Gleichgewicht mit Kohle der Kohlensäuregehalt außerordentlich klein wird (vergl. S. 25), so ist bei der praktischen Gaserzeugung die Annäherung an das Gleichgewicht



geboten, während die Fixierung des Gleichgewichts



nur in dem Gebiet erwünscht ist, in dem von den beiden Reaktionen



die erste überwiegt. Beide Forderungen lassen sich aber nur durch Eingehen eines Vergleiches verwirklichen: Denn Steigerung des Wasserstoffgehaltes bedingt Sinken des Kohlenoxydgehaltes und Zunahme des Kohlensäuregehaltes und umgekehrt¹⁾. Je nach dem Verwendungszweck des Gases wird man die Vergasung in der einen oder anderen Richtung leiten können, und hieraus folgt, daß die Beschaffenheit des erzeugten Kraftgases weniger von der Bauart des Generators als von der richtigen Wahl der unabhängigen Veränderlichen abhängt.

¹⁾ s. a. Z. d. V. d. I. 1911 S. 896.

Mit dem Verlassen der Kohlschicht sind die chemischen Reaktionen im Gasstrom nicht beendet. Ein grundsätzlicher Unterschied besteht darin, daß die Gasreaktionen jetzt nicht mehr in Gegenwart der Kohle, sondern im freien Gasraum stattfinden. Während im heterogenen System der Heizwert des Gases mit zunehmender Schichthöhe steigen muß, bewirken die Verschiebungen der Gasphase im homogenen System stets eine Abnahme der Wärmetönung. In der Grenzfläche beider Systeme erreicht der Heizwert bei jedem Versuch seinen Höchstwert.

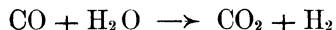
Es liegt nahe, die Ursache für die Aenderungen der Gasphase im Vorhandensein oder Fehlen des Katalysators, der Kohle, zu erblicken. Es war gezeigt worden, daß unter dem Einflusse dieses Katalysators die Reaktionen im Brennstoffbett entweder bis zum Wassergasgleichgewicht verlaufen oder erst in dessen unmittelbarer Nähe zum Stillstand kommen. Die Kräfte, die bei gleichbleibender Temperatur auf eine Verschiebung der einzelnen Komponenten innerhalb der Gasphase hinwirken, sind um so größer, je weiter das Gasmisch vom Gleichgewichtszustand entfernt ist. Sie können durch den Betrag der freien Energie gemessen werden. Für Versuch 6 ist die Gaszusammensetzung für die oberste Kohlschicht in der Zahlentafel 13 angegeben. Hieraus ist die Gas-

Zahlentafel 13.

Gaszusammensetzung der obersten Kohlschicht bei Versuch 6	durch Gasanalyse bestimmt	für Gleichgewichtsfall berechnet
Temperatur . . . °C	820	820
CO ₂ . . . R.-T.	0,0286	0,0421
CO . . . »	0,2980	0,2845
H ₂ . . . »	0,1104	0,1380
CH ₄ . . . »	0,0038	0,0038
H ₂ O . . . »	0,0476	0,0200
N ₂ . . . »	0,5116	0,5116

phase bei derselben Temperatur $t = 820^\circ$ für den Gleichgewichtsfall berechnet worden.

Aus dem Vergleich beider Spalten erkennt man, daß die Gaszusammensetzung der Zone 5 nur wenig vom Gleichgewicht abweicht. Da bei diesem Versuch der Unterschied der K' - und K -Werte, s. Fig. 33 bis 38, S. 36, am größten ist, so wird bei allen anderen Versuchen die Zusammensetzung der Gasphase noch geringere Abweichungen vom Gleichgewichtszustand aufweisen. Die Kräfte, die bei der Wassergasreaktion unausgeglichen bleiben, sind demnach klein und nicht in der Lage, eine Verschiebung der Komponenten herbeizuführen. Diese Tatsache steht in Uebereinstimmung mit den von anderen Forschern¹⁾ gefundenen Ergebnissen, wonach das Wassergasgleichgewicht im freien Gasraum schon bei Temperaturen von 1500° so schwer beweglich wird, daß alsbald ein Festfrieren der Gasphase stattfindet. Daß das Endgas sich nicht durch Verschieben nach der Gleichung



bildet, erkennt man auch daran, daß, auf gleiches Volumen bezogen, die Summen von Kohlensäure und Kohlenoxyd oder von Wasserdampf und Wasserstoff nicht dieselben sind. Die Reaktionen müssen demnach durch den Zerfall des Kohlenoxyds nach der Gleichung

¹⁾ F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen S. 290: Das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme.



bedingt sein. Diese Rückbildung des Kohlenoxyds zu Kohlensäure wird um so stärker, je größer die Reaktionsgeschwindigkeiten sind, und je länger die Zeit ist, deren das Gas zum Durcheilen des freien Gasraumes bedarf. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden durch die Temperatur bestimmt, mit der die Gase durch die Grenzfläche treten. Die Zeit hängt von der Gasgeschwindigkeit ab.

Für die Temperatur der Grenzfläche werde die Temperatur der obersten Kohlenschicht t_s gesetzt. Die Gasgeschwindigkeit berechnet sich nach den Abmessungen des Generatorschachtes zu

$$c = 5,57 \cdot 10^{-6} T_s V_s m \text{ sk}^{-1},$$

wobei V_s das auf 15° und 1 at bezogene, stündlich erzeugte Gasvolumen der obersten Schicht bedeutet. Da der Zerfall des Kohlenoxydes stets einen Verlust verursacht, so wird dieser Verlust um so größer sein, je höher die Temperatur ist, mit der die Gase die Kohlenschicht verlassen, und je kleiner die Gasgeschwindigkeit im freien Gasraum ist. Bezeichnet H_{u5} bzw. H_{ue} den unteren Heizwert des Gases für die oberste Kohlenschicht oder für das Endgas, so folgt dieser Verlust in Bruchteilen des bei jedem Versuch erreichten höchsten Heizwertes zu

$$1 - \frac{H_{ue}}{H_{u5}} = m \frac{t_s}{c},$$

unter m eine Proportionalitätskonstante verstanden, deren Größe sich für die ausgeführten Versuche zu $0,14 \cdot 10^{-3}$ berechnet. Die Ergebnisse sind in Zahlentafel 14 zusammengestellt. Man erkennt, daß der Verlust zwischen 10 und 27 vH liegt, also von erheblicher Größe ist. Stellt man diesen Verlust als Funktion der Größe $\frac{t_s}{c}$ graphisch dar, Abb. 51 bis 53, so zeigt sich, daß er in der Tat der Temperatur t_s unmittelbar und der Gasgeschwindigkeit c umgekehrt proportional ist.

Bei der Größe des Verlustes verdienen die Mittel Erwähnung, die zu seiner Einschränkung zur Verfügung stehen. Der Verlust an chemischer Energie im Endgas kann durch Steigerung der Gasgeschwindigkeit, d. h. durch höhere Belastung des Generators vermindert werden. Allerdings nur zum Teil. Denn mit steigender Belastung wachsen auch die Temperaturen im Brennstoffbett und hiermit die Reaktionsgeschwindigkeiten, mit denen die Gase durch die Grenzfläche treten. Durch Einführen eines gekühlten Rohres kann man die Abkühlungszeit, die die Gase zum Durcheilen des Temperaturgefälles $t_s - t_e$ brauchen, jedoch soweit herabsetzen, daß die Gasgeschwindigkeit c praktisch unendlich

Zahlen-

Versuch Nr.			1	2	3	4	5
eingblasener Wasserdampf	w_a	kg/st			rd. 25,0		
Heizwert des Gases der Zone 5	H_{u5}	cal/cbm	1078	1110	1130	1154	1175
Heizwert des Endgases	H_{ue}	»	908	944	978	1013	1038
Heizwertverlust	$1 - H_{ue}/H_{u5}$		0,1580	0,1496	0,1345	0,1220	0,1167
Temperatur der Grenzfläche	t_s	$^\circ\text{C}$	690	730	760	780	810
Temperatur des Endgases	t_e	»	410	450	470	490	500
Gleichgewichtstemperatur für $\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]}$	t_g	»	584	598	614	630	644
Gasvolumen (t_s^0 , 1 at)	V_s	cbm/st	335	504	609	719	825
Gasgeschwindigkeit	c	m sk $^{-1}$	0,54	0,81	0,98	1,15	1,32
Verhältnis t_s/c			1280	900	775	679	614

groß und damit der Verlust nahezu null wird. Durch diesen Eingriff werden die Reaktionsgeschwindigkeiten fast augenblicklich gelähmt, wobei die Höhe der Temperatur t_s nur auf das Maß der Kühlung von Einfluß ist.

Die Mittel zur Einschränkung des Verlustes sind demnach zweierlei Art: entweder man erniedrigt unter Beibehaltung großer Gasgeschwindigkeiten t_s dadurch, daß man die Möglichkeit endothermer Reaktionen im Brennstoffbett vorsieht (Einblasen von Wasserdampf, große Schütthöhe), oder man übt erst im

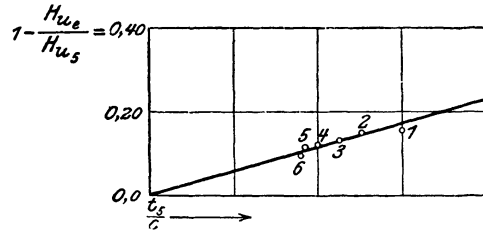


Abb. 51. $w_d \approx 25$ kg/st.

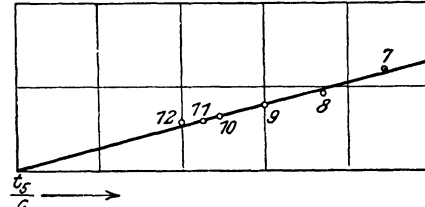


Abb. 52. $w_d \approx 12,5$ kg/st.

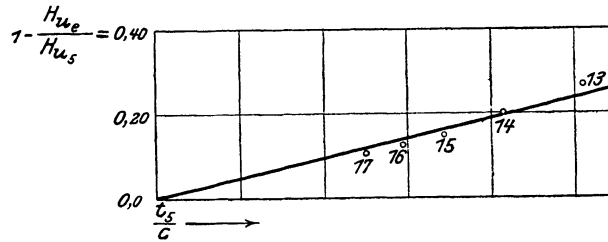


Abb. 53. $w_d = 0,0$ kg/st.

Abb. 51 bis 53. Heizwertverlust des erzeugten Gases durch Verschieben der Gasphase im freien Gasraum.

freien Gasraum einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeiten aus (Festfrieren der Gasphase). Für die Wahl der einzelnen Mittel sind praktische Gesichtspunkte maßgebend; doch ist zu beachten, daß durch endotherme Reaktionen der Verlust wohl gemindert, jedoch nicht beseitigt werden kann. Ein Blick auf die Zahlentafel lehrt, daß er im günstigsten Falle (Versuch 6) immer noch fast 10 vH beträgt. Aus der Zahlentafel 13 ergibt sich, daß das Verhältnis $\frac{[CO]}{[CO_2]}$ des Endgases für den Gleichgewichtsfall durchschnittlich einer Temperatur entspricht, die um den Mittelwert 600° schwankt. Bei dieser Temperatur sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit auf einen so niedrigen Wert, daß sie zur Umsetzung nicht mehr genügt, und mithin die Verschiebungen in der Gasphase zum Stillstand kommen.

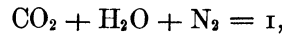
tafel 14.

6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
rd. 25,0			rd. 12,5						0,0		
1182	1051	1113	1202	1231	1239	1250	1005	1011	1025	1042	1057
1061	797	906	1015	1077	1094	1105	732	809	873	916	945
0,0975	0,2414	0,1860	0,1551	0,1250	0,1170	0,1160	0,2720	0,1996	0,1481	0,1210	0,1060
820	590	680	760	830	850	850	730	770	830	890	960
510	350	410	480	520	540	550	360	410	460	500	550
651	568	607	644	670	679	689	642	667	688	707	720
862	200	302	454	650	735	845	250	337	462	606	805
1,38	0,32	0,48	0,73	1,04	1,18	1,36	0,40	0,54	0,74	0,97	1,29
595	1850	1410	1040	800	720	625	1820	1425	1120	920	745

Die Ergebnisse der mitgeteilten Versuche lassen sich dahin zusammenfassen, daß für die praktische Gaserzeugung die Reaktionsgeschwindigkeiten maßgebend sind. Diese werden einerseits durch die Temperatur bestimmt, die in den einzelnen Schichten des Generators herrscht, andererseits durch die Wirksamkeit des Katalysators. Für die Größe der Temperatur ist der Teildruck des Luftsauerstoffes im eingeblasenen Dampf Luftgemisch nicht allein entscheidend, da durch die Aktivität des Katalysators endotherme Reaktionen hervorgerufen werden, die je nach ihrem Umfang die Höhe der Temperatur stark herabsetzen. Aus diesem Grunde ist es auch nur möglich, die Gaszusammensetzung vor auszuberechnen, wenn man Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit kennt.

Die Komponenten der Gasphase in der untersten Kohlschicht lassen sich unter der Bedingung ermitteln, daß die Gase untereinander im Gleichgewicht sind. Es war gezeigt worden, daß diese Voraussetzung in den Fällen zutrifft, bei denen der dem Generator in der Zeiteinheit zugeführte Wasserdampf nicht unverhältnismäßig groß ist.

In den Generator werden stündlich L cbm Luft und w kg Dampf eingeblasen. Unter der Annahme, daß zunächst sämtlicher Luftsauerstoff mit Kohlenstoff zu Kohlensäure vergast wird und keine Dampfzersetzung stattfindet, ist die Gaszusammensetzung bestimmt durch



wobei der Teildruck der Kohlensäure und des Wasserdampfes

$$\text{CO}_2 = \frac{0,21}{1 + \frac{24,4}{18} \frac{w}{L}} \quad \text{und} \quad \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{1 + \frac{18}{24,4} \frac{L}{w}}$$

beträgt. Von der gebildeten Kohlensäure werden x R.-T. zu Kohlenoxyd reduziert, vom Wasserdampf y R.-T. zersetzt. Dann folgt für die Volumeneinheit des erzeugten Gases

$$\left(\frac{\text{CO}_2 - x}{1 + x + y}\right) \text{CO}_2' + \left(\frac{2x + y}{1 + x + y}\right) \text{CO}' + \left(\frac{y}{1 + x + y}\right) \text{H}_2' + \left(\frac{\text{H}_2\text{O} - y}{1 + x + y}\right) \text{H}_2\text{O}' + \left(\frac{1 - [\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}]}{1 + x + y}\right) \text{N}_2' = 1 \quad (14).$$

Der Heizwert der Kohlenstoffmenge, die in 1 cbm Kohlensäure bezw. Kohlenoxyd enthalten ist, beträgt $\frac{12}{24,4} \cdot 8140 = 4000$ cal bezw. $\frac{12}{24,4} \cdot 2440 = 1200$ cal/cbm. Die Wasserdampfzersetzung erfordert für die Raumeinheit Wasserstoff 2800 cal. Dann ist nach dem ersten Hauptsatz bei t^0 ohne Wärmeabgabe an die Umgebung

$$4000 [\text{CO}_2'] + 1200 [\text{CO}'] + \frac{18}{24,4} i ([\text{H}_2'] + [\text{H}_2\text{O}']) = 2800 [\text{H}_2'] + [\text{CO}_2'] \int_0^t c_{p_{\text{CO}_2}} dt + [\text{H}_2\text{O}'] \int_0^t c_{p_{\text{H}_2\text{O}}} dt + ([\text{CO}'] + [\text{H}_2'] + [\text{N}_2']) \int_0^t c_{p_{2 \text{ at. Gase}}} dt \quad (15).$$

Nach dem zweiten Hauptsatz ergibt sich für das Gleichgewicht bei t^0

$$\frac{[\text{CO}'] [\text{H}_2\text{O}']}{[\text{CO}_2'] [\text{H}_2]} = K_t \dots \dots \dots (16),$$

wobei $K_t = f(t)$ die auf S. 7 berechnete Gleichgewichtskonstante der Wassergasreaktion bedeutet. Für die mittleren spezifischen Wärmen der Gase werden die auf S. 42 angegebenen Werte nach Langen benutzt. i bezeichnet den

Wärmeinhalt des Dampfes für 1 kg. Die Gaszusammensetzung ist dann durch die beiden Gleichungen bestimmt.

$$4000(\text{CO}_2 - x) + 1200(2x + y) + \frac{18}{24,4} i \text{H}_2\text{O} = 2800y + (\text{CO}_2 - x) \int_0^t C_{p\text{CO}_2} dt + (\text{H}_2\text{O} - y) \int_0^t C_{p\text{H}_2\text{O}} dt + (1 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} + 2(x + y)) \int_0^t C_{p_2 \text{ at. Gase}} dt \quad (17)$$

und
$$\frac{(2x + y)(\text{H}_2\text{O} - y)}{(\text{CO}_2 - x)y} = K_t \dots \dots \dots (18).$$

Man berechnet hieraus zunächst die beiden Unbekannten x und y , die dann mit Hilfe der Gl. (14) die einzelnen Komponenten der Gasphase ergeben. Die Reaktionsgeschwindigkeiten bedingen das Maß der Aenderung des Verhältnisses $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ und $\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}}$ mit der Temperatur. Für alle Versuche werde

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} \right) = m \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}} \right) = n$$

gesetzt, wobei m und n Funktionen der unabhängig Veränderlichen L und w sind. Durch Integration folgt

$$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} = mt + C' \quad \text{und} \quad \frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}} = nt + C''.$$

Die Integrationskonstanten sind dadurch bestimmt, daß für die Temperatur t der untersten Schicht die Gaszusammensetzung nach Gl. (17) und (18) ermittelt wurde.

Bedeutet t_z die Temperatur in einem beliebigen Querschnitt des Brennstoffbettes, so folgt für die Gaszusammensetzung zunächst

$$\left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} \right)_z = mt_z + C' \quad \text{und} \quad \left(\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}} \right)_z = nt_z + C''.$$

Bezeichnen CO_2 , CO , H_2 , H_2O die berechneten Konzentrationen des Gasgemisches der untersten Zone, so ergibt sich weiterhin

$$\frac{\text{H}_2\text{O} - y}{\text{H}_2 + y} = \frac{1}{\left(\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}} \right)_z} \dots \dots \dots (19)$$

und
$$\frac{\text{CO} + 2x + y}{\text{CO}_2 - x} = \left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} \right)_z \dots \dots \dots (20).$$

Hierdurch ist aber wieder x und y bestimmt, so daß auch für den neuen Querschnitt die Gaszusammensetzung nach Gl. (14) ermittelt werden kann.

Bei dem angegebenen Berechnungsgang wurde die vereinfachende Annahme gemacht, daß der Wasserstoff nur durch Zersetzung von Wasserdampf entsteht. Da die hierauf bezügliche Reaktionsgeschwindigkeit, die durch den Ausdruck

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}} \right) = n$$

implizite dargestellt wird, auf Grund der Versuche ermittelt wurde, so beherrscht sie, streng genommen, die Zersetzungs- und Entgasungsvorgänge. Die zur Entgasung der Kohle erforderliche Wärme und die bei der Bildung von Methan freiwerdende Wärme wurde jedoch mit Rücksicht auf ihre geringe Größe nicht in Betracht gezogen.

Die Aenderung von $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ und $\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}}$ mit der Temperatur innerhalb der Kohlen-

zone läßt sich für alle Luft und Wasserdampfgeschwindigkeiten des Versuchsbereichs mit guter Annäherung durch die Beziehungen

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} \right) = - \frac{0,000282 L e^{-0,097 w d}}{1 - 0,00534 L}$$

und

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}} \right) = - \frac{0,00090 L (1 + w a)^{-1,33}}{1 - 0,00104 L w a (1 - 0,04 w a)}$$

darstellen, wobei

L die Luftmenge in cbm/st,

$w a$ den eingeblasenen Wasserdampf in kg/st,

e die Basis der natürlichen Logarithmen

bedeutet.

Die Rechnung möge für Versuch 9 durchgeführt werden. Es wurden dem Generator $L = 81,9$ cbm/st Luft und $w a = 12,5$ kg/st Dampf zugeführt. Da die absolute Feuchtigkeit der Luft 11 g/cbm betrug, so folgt $L = 80,7$ cbm und $w = 13,4$ kg. Hierdurch sind die Anfangskonzentrationen $[\text{H}_2\text{O}] = 0,1836$ und $[\text{CO}_2] = 0,1716$ bestimmt. In der untersten Schicht dicht über dem Rost wurde eine Temperatur $t = 1330^\circ$ gemessen. Dann betragen die mittleren spezifischen Wärmen

$$[C_{p\text{CO}_2}]_0^t = 0,494, [C_{p_2 \text{ at. Gase}}]_0^t = 0,310, [C_{p\text{H}_2\text{O}}]_0^t = 0,437.$$

Der Wärmehalt des Dampfes für $p = 7$ at abs. ist $i = 662$ cal, nach S. 8 ist für $t = 1330^\circ$, $K_t = 2,82$. Mit diesen Werten folgen aus den beiden Gleichungen

$$4000 (0,1716 - x) + 1200 (2x + y) + 90 = 2800 y + \{(0,1716 - x) \cdot 0,494 + (0,1836 - y) \cdot 0,437 + [0,6448 + 2(x + y)] \cdot 0,310\} \cdot 1330$$

und

$$\frac{(2x + y)(0,1836 - y)}{(0,1716 - x)y} = 2,82$$

die Unbekannten $x = 0,0756$ und $y = 0,0855$. Die Gaszusammensetzung der untersten Schicht ist dann nach Gl. (14)

$$0,0826 \text{ CO}_2 + 0,2038 \text{ CO} + 0,0736 \text{ H}_2 + 0,0844 \text{ H}_2\text{O} + 0,5556 \text{ N}_2 = 1.$$

Hieraus folgt $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} = 2,467$ und $\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}} = 0,872$. Für $L = 80,7$ cbm und $w a = 12,5$ kg wird

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} \right) = -0,01191, \quad \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}} \right) = -0,00480,$$

und die Integrationskonstanten ergeben sich aus den beiden Gleichungen

$$2,467 = -0,01191 \cdot 1330 + C' \quad \text{und} \quad 0,872 = -0,00480 \cdot 1330 + C''$$

zu $C' = 18,32$ und $C'' = 7,25$. Für eine beliebige Temperatur $t_s = 760^\circ$ in einem anderen Querschnitt z_s der Kohlsäule ist zunächst

$$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} = -0,01191 \cdot 760 + 18,32 = 9,27 \quad \text{und} \quad \frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}} = -0,00480 \cdot 760 + 7,25 = 3,60.$$

Aus den beiden Gleichungen

$$\frac{0,0844 - y}{0,0736 + y} = \frac{1}{3,60} \quad \text{und} \quad \frac{0,2539 + 2x}{0,0826 - x} = 9,27$$

folgt $x = 0,0454$ und $y = 0,0581$. Die Gaszusammensetzung dieses Querschnittes ist dann mit Bezug auf die unterste Schicht

$$\left(\frac{0,0826 - x}{1 + x + y}\right) \text{CO}_2 + \left(\frac{0,2038 + 2x + y}{1 + x + y}\right) \text{CO} + \left(\frac{0,0736 + y}{1 + x + y}\right) \text{H}_2 + \left(\frac{0,0844 - y}{1 + x + y}\right) \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 = 1.$$

Es ergibt sich für Schicht 5

$$0,0339 \text{CO}_2 + 0,3140 \text{CO} + 0,1129 \text{H}_2 + 0,0313 \text{H}_2\text{O} + 0,5079 \text{N}_2 = 1.$$

Die Zahlentafel 15 enthält die berechneten Komponenten der Gasphase für 5 verschiedene Schichthöhen, deren Temperatur gemessen wurde.

Zahlentafel 15.

Schicht	1	2	3	4	5	
Schichthöhe über Rost	0,040	0,165	0,290	0,415	0,540 m	
gemessene Temperatur . . . °C	1330	1220	1100	950	760	
berechnete Gaszusammensetzung	CO ₂ . R -T.	0,0826	0,0649	0,0523	0,0424	0,0339
	CO . »	0,2038	0,2441	0,2736	0,2960	0,3140
	H ₂ . »	0,0736	0,0892	0,0990	0,1069	0,1129
	H ₂ O . »	0,0844	0,0636	0,0503	0,0398	0,0313
	N ₂ . »	0,5556	0,5382	0,5248	0,5149	0,5079

Die Umkehrung der Aufgabe, für eine gewünschte Gaszusammensetzung Luftgeschwindigkeit und Mischverhältnis von Luft und Dampf zu bestimmen, bietet keine grundsätzliche Schwierigkeit. So lange man jedoch nicht imstande ist, die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten im absoluten Maß zu messen und sie in Beziehungen zu anderen für sie maßgebenden Größen zu setzen, so lange wird es auch nicht möglich sein, die Komponenten der Gasphase für alle Verhältnisse als Funktion der unabhängig Veränderlichen darzustellen. Eine Analyse der inneren Vorgänge im Gasgenerator kann sich aus diesem Grunde zurzeit nur auf den Versuch stützen. Für die Technik bedeutet es hierbei schon einen Gewinn, wenn man die einzelnen Phasen eines Prozesses in ihrem kausalen Zusammenhang erforscht hat, da man dann den Einfluß kennt, den eine Aenderung der unabhängig Veränderlichen auf das Endprodukt ausübt. Diesen Einfluß zahlenmäßig festzustellen, bleibt dem Arbeitsgebiet der chemischen Kinetik vorbehalten, die demnach auch für technische Anwendungen bedeutungsvoll ist.

Aber noch ein anderer Umstand erschwert eine Vorausbestimmung. Die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System ist in hohem Maße von der Größe und Beschaffenheit der Trennungsflächen der reagierenden Phasen abhängig. Diese Veränderlichen werden sich aber nur in den seltensten Fällen in ein mathematisches Gewand zwingen lassen. Mit Rücksicht auf den Einfluß der Grenzfläche dürfte es immer empfehlenswert sein, bei der Gaserzeugung Brennstoffe zu vermeiden, die einen harten, dichten Koks geben, da in diesem Falle die Widerstände größer werden, die dieser der chemischen Einwirkung entgegensetzt, und dadurch gerade zu Beginn des Prozesses die chemische Umsetzung verlangsamt wird. Für die Beschaffenheit des erzeugten Gases war ja seine Zusammensetzung in der untersten Schicht von besonderer Wichtigkeit, denn hier verlaufen die chemischen Reaktionen verhältnismäßig am schnellsten, da die freie Energie im ersten Zeitelement der stattfindenden Vorgänge am größten ist. Enthält das Gas deshalb in der untersten Schicht wenig Brenngase, so wird auch das Endgas von geringem Heizwert sein.

Durch die Versuche wurde festgestellt, daß innerhalb der Kohensäule die Wassergasreaktion, im freien Gasraum das Kohlenoxyd-Kohlensäure-Gleichge-

wicht von grundlegender Bedeutung ist. Im Brennstoffbett werden die Gasreaktionen durch die glühende Kohle derart beschleunigt, daß der Gleichgewichtszustand der Gase untereinander ziemlich leicht eintritt. Im freien Gasraum verschiebt sich die Gasphase so lange, bis die Reaktionsgeschwindigkeit so klein wird, daß sich die der zugeordneten Temperatur entsprechende Gaszusammensetzung einstellt.

Daß die Gase innerhalb der Kohlschicht nicht bis zum Gleichgewicht mit der Kohle reagieren, war als eine Folge der kleinen Reaktionszeiten erkannt worden. Da man diese bei der technischen Gaserzeugung durch Steigerung der Schütthöhe und Erniedrigung der Gasgeschwindigkeiten ohne Hervorrufung anderer Nachteile nicht über ein gewisses Maß hinaus vergrößern kann, so ist der erreichbare Gehalt an brennbaren Gasen von vornherein beschränkt. Wenn deshalb unter gleichen Versuchsbedingungen zwei Brennstoffe in der Vergasungsschicht ein Gas von verschiedenem Heizwert ergeben, so muß der Unterschied in einem verschiedenen Verhalten der Trennungsfläche der beiden Phasen begründet sein.

Nach Nernst¹⁾ lassen sich alle Reaktionen im heterogenen System auf drei Vorgänge zurückführen: 1) Uebertritt von Stoffen durch die Grenzfläche, 2) chemische Reaktionen in einer der beiden Phasen, 3) Diffusion von Stoffen zur Grenzfläche und von ihr weg.

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit so groß, daß die von der Grenzfläche wegdiffundierten Stoffe augenblicklich umgesetzt werden, so bestimmt die Diffusionsgeschwindigkeit quantitativ die Umsatzgeschwindigkeit. Im Gasgenerator wachsen die chemischen Geschwindigkeiten jedoch nicht bis zu dem Betrage an, daß innerhalb der kurzen Zeiten trotz des Katalysators eine völlige Umsetzung stattfinden kann, und aus diesem Grunde wird das Gleichgewicht mit der Kohle nicht erreicht. Aber auch für den Fall, daß die Reaktionsgeschwindigkeit die erforderliche Größe erlangt, ist ein Fortschritt der Reaktion bis zum Gleichgewicht mit der Kohle nicht notwendig, da nicht immer an der Grenzfläche zweier Phasen chemisches Gleichgewicht besteht, sondern die einzelnen Komponenten der Gasphase sich mit den im festen Stoff als gelöst zu denkenden Anteilen im Verteilungsgleichgewicht befinden können.

Bei dieser Sachlage ist es geboten, dem zweiten bei der praktischen Gaserzeugung auftretenden Gleichgewicht, der Wassergasreaktion, besondere Aufmerksamkeit zu schenken und die Vergasung durch Zuführung der richtigen Luft- und Wasserdampfmenge so zu leiten, daß in dem Ausdruck $K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$ die Wasserdampf- und Kohlensäurekonzentration klein wird und damit ein möglichst großer Bruchteil des Heizwertes der verbrauchten Kohle als chemische Energie im Gas erscheint.

Im Zusammenhang damit möge die Frage erörtert werden, ob der Zustand des eingeblasenen Dampfes von besonderem Einfluß auf die Gaserzeugung ist.

Bei Verwendung von nassem Dampf wird wegen der hohen Verdampfungswärme des Wassers eine große Wärmemenge innerhalb des Brennstoffbettes zu völliger Verdampfung in Anspruch genommen, so daß die erreichbare Temperatur entsprechend niedriger wird und damit die zur Reduktion der Kohlensäure und Zersetzung des Wasserdampfes verfügbare Wärme sinkt. In dieser Hinsicht ist der Schaden durch Naßdampf jedenfalls weit größer als der Vorteil, den man durch Uebergang von trocken gesättigtem Dampf zu überhitztem Dampf

¹⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie 1904 Bd. 47 S. 52.

erlangt. Eine zahlenmäßige Begründung kann auch hier nur der Versuch geben, doch wird bei Naßdampf das Gas umsomehr Kohlensäure und Wasserdampf enthalten und dadurch einen umso geringeren Heizwert besitzen, je größer die Anfangskonzentration des Dampfes ist und je weiter dieser vom Sättigungszustand entfernt ist. Die Trocknung des Windes spielt bei der Gaserzeugung im Generator keine Rolle, da die durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft zugeführten im Vergleich zu den eingeblasenen Wasserdampfmengen von geringer Bedeutung sind.

Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, daß die Gleichgewichte, die die chemischen Reaktionen im Generator begrenzen, nicht nur Funktionen des Druckes und der Temperatur sind, wie sie in den thermodynamischen Gleichungen erscheinen, sondern wesentlich von der Zeit und der Beschaffenheit der Trennungsfläche der festen und gasförmigen Phase abhängen. Hierdurch erklärt sich die große Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung des Gases selbst bei Generatoren, die unter annähernd gleichen Verhältnissen arbeiten. Da man bei der praktischen Gaserzeugung nicht immer das Maß des Einflusses aller in Betracht kommenden Faktoren wird erkennen können, so tritt um so gebieterischer die Forderung auf, wenigstens jene Veränderlichen richtig zu wählen, deren Bestimmung man bei der Leitung des Prozesses in der Hand hat. Hierbei bedeutet es für die Technik einen empfindlichen Nachteil, daß es keine geeignete Vorrichtung gibt, die auf einfache Weise die Gaszusammensetzung mit den zugeführten Dampf-Luftmengen in quantitativen Zusammenhang bringt. Ohne Zweifel würde die Ausbeute in den meisten Fällen weit größer sein, wenn sich stets das der jeweiligen Belastung entsprechende günstigste Mischverhältnis von Luft zu Dampf einstellte.

Die messende Verfolgung der inneren Vorgänge bei Verwendung anderer Brennstoffe würde schließlich befähigen, allgemeine Grundsätze für den Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeiten aufzustellen, die den Verlauf der Gasreaktionen bestimmen. Die Schwierigkeit, die den einzelnen Messungen anhaftet, läßt allerdings die Hoffnung nur gering erscheinen, daß diese auch an Generatoren praktischer Betriebe vorgenommen werden können. In jedem Falle eröffnet sich der Forschung jedoch ein weites Feld, auf diesem Wege eine tiefere Erkenntnis der obwaltenden Erscheinungen zu gewinnen, und diese Erkenntnis wird nicht nur der Wissenschaft Nutzen bringen, sondern auch für die Technik von Bedeutung sein.

Sonderabdrücke aus der Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure,

die in folgende Fachgebiete eingeordnet sind:

- | | |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none">1. Bagger.2. Bergbau (einschl. Förderung und Wasserhaltung).3. Brücken- und Eisenbau (einschl. Behälter).4. Dampfkessel (einschl. Feuerungen, Schornsteine, Vorwärmer, Überhitzer).5. Dampfmaschinen (einschl. Abwärmekraftmaschinen, Lokomobilen).6. Dampfturbinen.7. Eisenbahnbetriebsmittel.8. Eisenbahnen (einschl. Elektrische Bahnen).9. Eisenhüttenwesen (einschl. Gießerei).10. Elektrische Kräftezeugung und -verteilung.11. Elektrotechnik (Theorie, Motoren usw.).12. Fabrikanlagen und Werkstatteinrichtungen.13. Faserstoffindustrie.14. Gebläse (einschl. Kompressoren, Ventilatoren). | <ol style="list-style-type: none">15. Gesundheitsingenieurwesen (Heizung, Lüftung, Beleuchtung, Wasserversorgung und Abwässerung).16. Hebezeuge (einschl. Aufzüge).17. Kondensations- und Kühlanlagen.18. Kraftwagen und Kraftboote.19. Lager- und Ladevorrichtungen (einschl. Bagger).20. Luftschiffahrt.21. Maschinenteile.22. Materialkunde.23. Mechanik.24. Metall- und Holzbearbeitung (Werkzeugmaschinen).25. Pumpen (einschl. Feuerspritzen und Strahlapparate).26. Schiffs- und Seewesen.27. Verbrennungskraftmaschinen (einschl. Generatoren).28. Wasserkraftmaschinen.29. Wasserbau (einschl. Eisbrecher).30. Meßgeräte. |
|---|---|

Einzelbestellungen auf diese Sonderabdrücke werden gegen Voreinsendung des in der Zeitschrift als Fußnote zur Überschrift des betr. Aufsatzes bekannt gegebenen Betrages ausgeführt.

Vorausbestellungen auf sämtliche Sonderabdrücke der vom Besteller ausgewählten Fachgebiete können in der Weise geschehen, daß ein Betrag von etwa 5 bis 10 M eingesandt wird, bis zu dessen Erschöpfung die in Frage kommenden Aufsätze regelmäßig geliefert werden.

Zeitschriftenschau.

Vierteljahrsausgabe der in der Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure erschienenen Veröffentlichungen 1898 bis 1910.

Preis bei portofreier Lieferung für den Jahrgang
3,— M für Mitglieder. 10,— M für Nichtmitglieder.

Seit Anfang 1911 werden von der Zeitschriftenschau der einzelnen Hefte einseitig bedruckte gummierte Abzüge angefertigt.

Der Jahrgang kostet
2,— M für Mitglieder. 4,— M für Nichtmitglieder.

Portozuschlag für Lieferung nach dem Ausland 50 Pfg für den Jahrgang. Bestellungen, die nur gegen vorherige Einsendung des Betrages ausgeführt werden, sind an die Redaktion der Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure, Berlin NW., Charlottenstraße 43 zu richten.

Mitgliederverzeichnis d. Vereines deutscher Ingenieure.

Preis 3,50 M. Das Verzeichnis enthält die Adressen sämtlicher Mitglieder sowie ausführliche Angaben über die Arbeiten des Vereines.

Bezugsquellen.

Zusammengestellt aus dem Anzeigenteil der Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure. Das Verzeichnis erscheint zweimal jährlich in einer Auflage von 35 bis 40000 Stück. Es enthält in deutsch, englisch, französisch, italienisch, spanisch und russisch ein alphabetisches und ein nach Fachgruppen geordnetes Adressenverzeichnis.

Das Bezugsquellenverzeichnis wird auf Wunsch kostenlos abgegeben.