

86. Alex. Naumann: Ueber Rückverwandlung von Wärme in haltbare chemische Energie durch Erzeugung von Wassergeneratorgas und von Kohlendioxydgeneratorgas.

(Eingegangen am 16. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die Umwandlung von Kohle in Heizgas sind hauptsächlich drei Wege gangbar: Die Leuchtgasbereitung durch trockene Destillation der Steinkohle; die Wassergasbereitung durch Einwirkung von Wasser auf erhitzte Kohle; die Generatorgasbereitung durch Verwandlung von überschüssiger Kohle durch Luft in Kohlenoxyd.

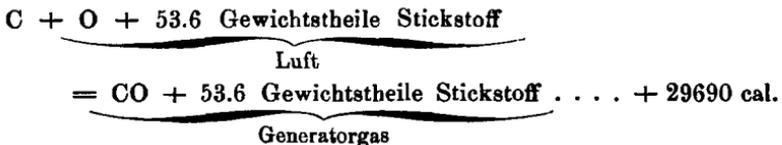
Die Leuchtgasbereitung überträgt nur einen kleinen Bruchtheil des Wärmeverraths der Steinkohle auf den gasförmigen Brennstoff. Auch schliesst der verhältnissmässig hohe Preis des Leuchtgases die Anwendung desselben als Heizgas im Grossbetriebe aus. Im Kleinbetriebe wird es für Zwecke der Heizung und Arbeitsleistung benutzt in Ermangelung eines billigeren gasförmigen Brennstoffs, weil es eben an allen grösseren Orten zu haben ist.

Die Wassergasbildung ist endothermisch, sie erfordert Zufuhr von Wärme gemäss der thermochemischen Umsetzungsgleichung



Die deshalb ziemlich verwickelten Vorrichtungen zur Erzeugung von Wassergas lassen nur eine Bereitung desselben in grossem Maassstabe vortheilhaft erscheinen, dann aber auch so vortheilhaft, dass in den Städten Nord-Amerikas das Wassergas auch für Leuchtzwecke das gewöhnliche Leuchtgas grösstentheils und mitunter ganz verdrängt hat, indem demselben das Leuchtvermögen durch sogenannte Carburirung ertheilt wird.¹⁾

Die Generatorgasbereitung ist vergleichsweise sehr einfach und leicht ausführbar. Die Bildung des Generatorgases ist exothermisch, sie macht Wärme frei:



Durch diese eigene Bildungswärme würde das Generatorgas eine

¹⁾ Damit dürfte meine bezüglich des Wassergases vor mehr als zehn Jahren im Schlussätze meiner Schrift: Die Heizungsfrage, mit besonderer Rücksicht auf Wassergaserzeugung und Wassergasheizung; Giessen, J. Ricker'sche Buchhandlung 1881, auf S. 96 niedergelegte Aeusserung: »Wo aber die Theorie so günstige Aussichten eröffnet, da pflegt hentigen Tags die praktische Ausführung nicht lange zurückzustehen« sich bewahrheitet haben.

Temperaturerhöhung von 2169° erfahren.¹⁾ Wenn nun mit dieser hohen Temperatur das Generatorgas sofort aus dem Erzeugungsraum auf kürzestem Wege in den Verbrennungsraum tritt, so wird seine Bildungswärme von 29690 cal. mit ausgenutzt.²⁾ Wird aber das Generatorgas weiter geleitet oder für beliebig spätere Verwendung aufgespeichert, so geht durch Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur von 15° die Bildungswärme von 29690 cal. für unmittelbare Heizzwecke verloren und es verbleibt nur die Verbrennungswärme von einem Molekül Kohlenoxyd mit 67960 cal. Der Verlust beträgt also 30.4 pCt. der Verbrennungswärme 97650 cal. des zur Erzeugung des Generatorgases verbrauchten Kohlenstoffs.

Um nun diese in Form der höheren Temperatur des eben gebildeten Generatorgases sich darstellende Wärmemenge demselben bleibend einzuverleiben, kann man diese vergängliche Wärme auf zwei naheliegende Arten in bleibende chemische Energie umsetzen.

Entweder man leitet mit der Luft in den Generator so viel Wasser, wie auf Kosten der Generatorgasbildungswärme von + 29690 cal. durch Kohle reducirt werden kann unter Bildung von Wasserstoff und Kohlenoxyd, welche sich dem gleichzeitig entstandenen Generatorgas beimengen. Dadurch wird ein Heizgas erzeugt, welches Wassergeneratorgas genannt werden mag.

Oder man leitet mit der Luft in den Generator so viel Kohlenoxyd, wie auf Kosten der Generatorgasbildungswärme von + 29690 cal. durch Kohle reducirt werden kann unter Bildung von Kohlenoxyd, welches sich dann dem gleichzeitig entstandenen Generatorgas beimengt. Hierdurch wird ein Heizgas erzeugt, welches Kohlendioxydgeneratorgas genannt werden mag.

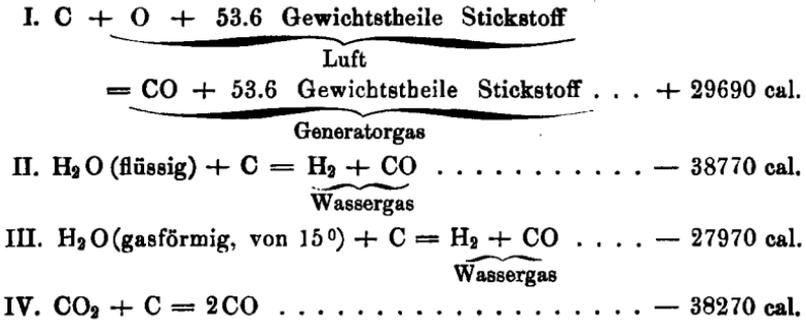
Es soll nun für jedes dieser beiden Heizgase die Zusammensetzung, die Verbrennungswärme, die Flammentemperaturerhöhung und die Wärmeabgabe der Verbrennungsgase bei gleicher Temperaturerniedering um 1° mit den entsprechenden Grössen des Generatorgases verglichen werden. Das theilweise recht umständliche und mühsame Ableitungsverfahren für diese Werthe darf ich hier nur andeuten und beschränke mich auf die Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die Zusammensetzung des Wassergeneratorgases aus flüssigem Wasser von 15° und aus gasförmigem Wasser von 15° berechnet sich aus den nachstehenden thermochemischen Umsetzungsgleichungen I und

¹⁾ Unter der Voraussetzung, dass die beobachteten specifischen Wärmen seiner Bestandtheile auch für höhere Temperaturen zutreffen.

²⁾ Abgesehen von unvermeidlichen Verlusten durch Ableitung, Strahlung u. dergl., welche bei dieser theoretischen Betrachtung überhaupt ausser Acht bleiben müssen, als unter verschiedenen Umständen sehr schwankende Grössen, welche bei der praktischen Ausführung durch geeignete Anordnungen möglichst herabzudrücken sind.

II bezw. I und III; diejenige des Kohlendioxydgeneratorgases aus I und IV.



In der folgenden Tafel sind für Wassergeneratorgas erstens die gleichzeitig sich bildenden und sich mischenden Mengen von Generatorgas und von Wassergas als Bestandtheile gesondert und zweitens die Mengen der chemischen Einzelbestandtheile aufgeführt, und ebenso für Kohlendioxydgeneratorgas die gleichzeitig sich bildenden und mischenden Mengen von Generatorgas und von aus zugeführtem Kohlendioxyd und der Kohle erzeugbarem Kohlenoxyd als Bestandtheile gesondert und zweitens die Mengen der chemischen Einzelbestandtheile aufgeführt.

1. Zusammensetzung des Generatorgases:

Kohlenoxyd	34.3 Vol.-Proc.
Stickstoff	65.7 >
	<hr/>
	100.0 Vol.-Proc.

2. Zusammensetzung des Wassergeneratorgases:

	aus flüssigem Wasser von 15°	aus gasförmigem Wasser von 15°
1. { Generatorgas (CO + 53.6 Gew.-Th. Stickstoff)	65.55	57.9 Vol.-Proc.
{ Wassergas (H ₂ + CO)	34.45	42.1 >
	<hr/>	<hr/>
	100.00	100.0 Vol.-Proc.
2. { Wasserstoff	17.2	21.1 Vol.-Proc.
{ Kohlenoxyd	39.7	40.9 >
{ Stickstoff	43.1	38.0 >
	<hr/>	<hr/>
	100.0	100.0 Vol.-Proc.

3. Zusammensetzung des Kohlendioxydgeneratorgases:

1. { Generatorgas (CO + 53.6 Gewichtstheile Stickstoff)	65.3 Vol.-Proc.
{ Kohlenoxyd (aus zugeführtem Kohlenoxyd und Kohle)	34.7 >
	<hr/>
	100.0 Vol.-Proc.
2. { Kohlendioxyd	57.1 Vol.-Proc.
{ Stickstoff	42.9 >
	<hr/>
	100.0 Vol.-Proc.

Ein Ueberblick über die vorverzeichnete volumprocentige Zusammensetzung der drei Heizgase lässt ohne Weiteres die bedeutende Ueberlegenheit des Wassergeneratorgases und des Kohlendioxydgeneratorgases über das Generatorgas ersehen. Sie tritt von verschiedenen Gesichtspunkten aus noch deutlicher hervor bei der vergleichung der nachfolgend aufgeführten Werthe: 1) für die Verbrennungswärmen von ein Liter der Heizgase, welche aus der vorstehenden Zusammensetzung und den bekannten Verbrennungswärmen der Bestandtheile berechnet worden sind; 2) für die Flammentemperaturerhöhungen, welche aus den Verbrennungswärmen und den spezifischen Wärmen und Mengen der nach der Verbrennung vorhandenen Verbrennungsgasbestandtheile berechnet worden sind; 3) für die Wärmeabgaben der von einem Liter Heizgas gelieferten Verbrennungsgase bei gleicher Temperaturerniedrigung um 1°. Diese letzten Werthe zusammen mit den Flammentemperaturerhöhungen gestatten die Veranschlagung des Bruchtheils der Verbrennungswärme der Heizgase, welcher für bei bestimmten Temperaturen sich vollziehende Vorgänge zugute gemacht werden kann. Zur vergleichenden Beurtheilung sind auch für Wassergas die betreffenden Werthe berechnet und beigelegt worden. Es ist stets Verbrennung in der theoretisch nöthigen Luftmenge vorausgesetzt:

Verbrennungswärme, Flammentemperaturerhöhung und Wärmecapacität der Verbrennungsgase für 1°.

Heizgas	Verbrennungswärme von 1 L., bezogen auf gasförmiges Wasser v. 15° als Verbrennungsproduct	Flammentemperaturerhöhung	Wärmeabgabe der von 1 L. Heizgas gelieferten Verbrennungsgase f. 1° Temperaturerniedrigung
1. Generatorgas	1044 cal.	1904°	0.5487 cal.
2. Kohlendioxydgeneratorgas .	1739 »	2449°	0.7101 »
3. Wasser - Generatorgas aus flüssigem Wasser von 15° .	1652 »	2356°	0.7016 »
4. Wassergeneratorgas aus gasförmigem Wasser von 15° .	1790 »	2431°	0.7363 »
5. Wassergas	2812 »	2830°	0.9934 »

Die vorstehend nach Vorgängen und Erfolgen theoretisch dargelegten Umwandlungen vergänglicher Wärme in haltbare chemische Energie sind bereits zur technischen Ausführung gelangt.

Das sogenannte Dowson-Gas¹⁾ ist technisches Wassergeneratorgas. Wenn zu seiner Herstellung Luft und Wasserdampf gemeinsam in erhitze Kohlen eingeführt werden, so unterscheiden sich die für Wasserdampf geltenden Werthe nur unerheblich von den oben für gasförmiges Wasser von 15° berechneten, weil die Unterschiede der Verdampfungswärme des Wassers für 15° und für höhere Temperaturen nicht sehr beträchtlich sind. Ein solches technisches Wassergeneratorgas hatte nach Dowson's²⁾ eigenen Angaben die folgende Zusammensetzung I, ein anderweit bereitetes nach einem Berichte von Schilling³⁾ die Zusammensetzung II:

Bestandtheile	I.	II.
Wasserstoff	18.73 Volproc.	17 Volproc.
Kohlenoxyd	25.07 »	23 »
Methan	0.31 »	2 »
Aethylen	0.31 »	—
Kohlendioxyd	6.57 »	6 »
Stickstoff	48.98 »	52 »
Sauerstoff	0.03 »	—
	100.00 »	100 »

¹⁾ Journal für Gasbeleuchtung, 1881, 674. — Deutsches Reichs-Patent No. 27165; siehe Wagner-Fischer, Jahresber. chem. Techn. 1887, 189 bis 193. — Das Dowson-Gas war schon 1885 in England bereits vielfach zu Heiz-, Schmelz- und Motoren-Zwecken im Gebrauch. Vgl. E. Blass, Stahl und Eisen 1886, Nr. 1 (im vorliegenden Sonderabdruck S. 7). Uebrigens findet sich die Herstellung von Wassergeneratorgas wenigstens für sofortige Verwendung nach unmittelbarem Uebertritt aus dem Generator in den Verbrennungsofen auch anderwärts. Vgl. z. B. C. F. A. Jahn's Sonderschrift: Zwei Leuchtgasöfen u. s. w., Prag im Oktober 1881, Selbstverlag des Verfassers, S. 14. — Noch früher hat J. Quaglio, auf die Darstellung von Wassergeneratorgas hingewiesen, dieselbe aber damals wegen des Stickstoffgehalts für unpraktisch erklärt, in seiner Schrift: Das Wassergas als der Brennstoff der Zukunft, Wiesbaden 1880, S. 23. — In der Frankfurter elektrotechnischen Ausstellung 1890 diente ein in einem Nebenbau vorbereitetes Wassergeneratorgas zum Betriebe eines Gasmotors von 60 HP in der Maschinenhalle, der mit einer Dynamo gekuppelt war zum Laden der Accumulatorenbatterien des Theaters.

²⁾ Wagner-Fischer, Jahresber. chem. Technol. 1887, 171.

³⁾ R. Biedermann, techn. chem. Jahrbuch 1889-90, 12, 206.

Bedenkt man, dass das in dem technischen Wassergeneratorgas noch enthaltene Kohlendioxyd bei vollständiger Reduction¹⁾ sein doppeltes Volum an Kohlenoxyd liefern würde und dass oben für die Bildung des theoretischen Wassergeneratorgases reiner Kohlenstoff vorausgesetzt wurde, so erklären sich die Abweichungen in der Zusammensetzung des theoretischen und des technischen Wassergeneratorgases.

Nach Dowson's Verfahren wird die Bildungswärme des Generatorgases bezw. die Wärme von höherer Temperatur, mit welcher dasselbe den Generator verlassen würde, wirklich umgesetzt in chemische Energie des Wassergases, welches sich aus dem gleichzeitig mit Luft in den Generator eingeleiteten Wasserdampf und Kohle erzeugt und dem Generatorgas beimengt unter Bildung von Wassergeneratorgas.

Bei dem neuen Siemens-Ofen²⁾ geschieht theilweise das Gleiche. Es wird auch Wasserdampf in den Generator eingeblasen. Ausserdem aber wird noch die Hälfte der bei der Verwendung des Heizgases entstehenden Verbrennungsgase von hoher Temperatur wieder in den Generator geleitet. Da diese Abgase sowohl Wasserdampf wie Kohlendioxyd enthalten, so entsteht abermals Wassergeneratorgas, aber auch Kohlendioxydgeneratorgas, und neben der Bildungswärme des Generatorgases oder der höheren Temperatur, mit welcher es den Generator verlassen würde, wird auch die höhere Temperatur eines Theils der Verbrennungsgase in chemische Energie umgesetzt, die sich in vermehrter Erzeugung von Wasserstoffgas ($\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2 + \text{CO}$) und von Kohlenoxyd ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$) darstellt. Gasförmiges Wasser müsste sich um 3230° abkühlen, damit es ohne sonstige Wärmezufuhr durch Einwirkung erhitzter Kohle in Wassergas verwandelt werde. Kohlendioxyd müsste sich um 4008° abkühlen, damit es ohne sonstige Wärmezufuhr durch Einwirkung erhitzter Kohle in Wassergas verwandelt werde. Kohlendioxyd müsste sich um 4008° abkühlen, damit ohne sonstige Wärmezufuhr durch Einwirkung auf erhitzte Kohle Kohlenoxyd entstehe. Freilich liefert auch der in den heissen Abgasen enthaltene Stickstoff beträchtliche Wärme für die beiden erwähnten Vorgänge. Doch beschränkt gerade die Einfuhr verhältnissmässig grosser Stickstoffmengen mit den Verbrennungsgasen in den Generator und damit in das entstehende Heizgas die besagte Ausnutzung der

¹⁾ Die jedoch nie ganz möglich ist; vergl. Alex. Naumann und C. Pistor, diese Berichte 1885, 18, 1654 und 2897; Julius Lang, Zeitschrift physikal. Chem. 1888, 2, 176 ff.

²⁾ Engl. Patent 1889, No. 4644; siehe Wagner-Fischer, Jahresber. chem. Technol. 1890, 189—192; Sitzungsber. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1891, 77—88.

Wärme der Verbrennungsgase. Dementsprechend wird bei dem neuen Siemens-Ofen nur die Hälfte der Verbrennungsgase wieder in den Generator eingeleitet. Die theoretische Lage dieser Grenze, welche bei dem geschilderten Verfahren auch von der Temperatur der wieder in den Generator einzuführenden Verbrennungsgase abhängt, wird wesentlich mitbestimmt durch die nachverzeichnete Zusammensetzung der Verbrennungsgase von je 1 Liter Generatorgas, Wassergeneratorgas, Kohlendioxidgegeneratorgas und zum Vergleich Wassergas mit der theoretisch nöthigen Luftmenge unter Mitberücksichtigung oben schon aufgeführter Werthe. (Ihre nähere Erläuterung dürfte sich mehr für einen anderen Ort eignen):

Mengen der Verbrennungsgase in Grammen von je
1 Liter theoretisches Heizgas.

Heizgas	Verbrennungsgase		
	Kohlen- dioxyd	Stickstoff	Wasser
Generatorgas	0.6762 g	1.6474 g	—
Wassergeneratorgas aus gasförmigem Wasser von 15°	0.806 »	1.965 »	0.171 g
Kohlendioxidgegeneratorgas	1.125 »	1.909 »	—
Wassergas	1.064 »	3.207 »	0.504 »

Die kurz dargelegte, auf wissenschaftlichen Beobachtungswerthen fussende Theorie des Wassergeneratorgases und des Kohlendioxidgegeneratorgases, deren Bildung eine sofortige Umwandlung entstandener vergänglicher Wärme von hoher Temperatur in haltbare chemische Energie bedeutet, giebt die Höchstbeträge der auf diesen Wegen zu erreichenden Vortheile, zu deren Beurtheilung die berechneten Zahlenwerthe von verschiedenen Gesichtspunkten aus in bündigster Form die Grundlage liefern. Eine Vergleichung derselben mit den bereits praktisch erzielten Erfolgen würde der Technik Fingerzeige bieten, inwieweit sich die Ausnutzung der Wärmeverräthe in den natürlichen Brennstoffen noch gewinnbringender gestalten lässt, und verständigem Urtheil keineswegs zu Irrthümern Veranlassung geben können.

Giessen, den 14. Februar 1892.