

Wärmetechnische Berechnung der Synthese-Öfen

I. Wärmetransport aus der Kontaktschicht und Temperaturverteilung

Da die stark exotherme Reaktion der Kohlenwasserstoff-Synthese nur innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen in der gewünschten Richtung verläuft, wird der Kontakt zweckmäßig zwischen Kühlflächen angebracht. Die einfachsten Formen der Ausführung, die auch der Berechnung zugänglich sind, bestehen darin, daß man den Kontakt entweder zwischen parallelen Platten oder in Rohren anordnet, wobei vorteilhaft auf der dem Kontakt gegenüberliegenden Seite der Kühlfläche sich eine verdampfende Flüssigkeit zur Wärmeabführung befindet. Die Ermittlung der Abmessungen der Kontakträume, also Rohrdurchmesser bzw. Plattenabstand, ergibt sich dann wie folgt:

1) Der Kontakt ist zwischen parallelen Kühlflächen gelagert.

Es bedeuten:

$2 s_0$

= Kühlflächenabstand in mtr.

ϑ

= Temperatur in °C.

λ

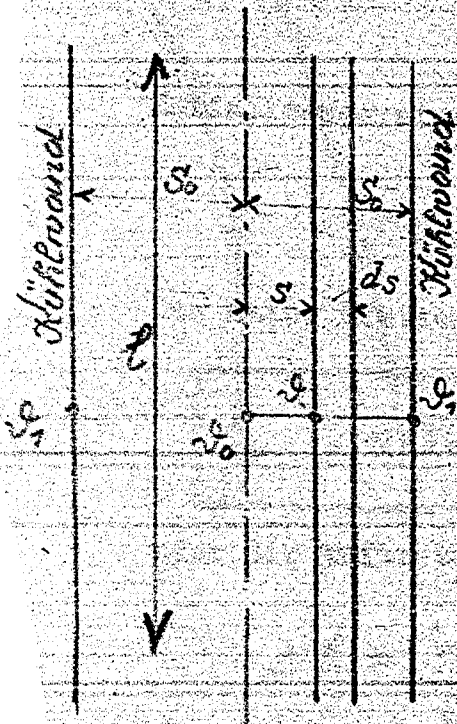
= Wärmeleitfähigkeit in $\text{kal/mh}^\circ\text{C}$. (Es ist eine mittlere Wärmeleitfähigkeit einzusetzen, welche die Wärmeleitung im Kontakt und im Gas berücksichtigt).

H

= Bei der Reaktion erzeugte Wärme in kal/m^3 Kontaktraum, h.

Δt

= Zulässige Temperaturdifferenz in °C zwischen Mitte Kontaktschicht und Kühlfläche.



Angenommen: Oberflächentemperatur
der Kühlwände konstant.

Die erzeugte Wärme ist dann:

$$dQ = l \cdot ds \cdot q \quad 1)$$

Die Wärme, die aus dem Inneren
dem Volumenelement zugeführt wird:

$$dQ' = -\lambda \cdot l \cdot \frac{dT}{ds} \cdot ds \quad 2)$$

Schnitt durch eine
Kontakttasche

Die Wärme, die aus dem Volumenelement abströmt:

$$dQ'' = -\lambda \cdot l \cdot \frac{dT}{ds} - \lambda \cdot l \cdot d\left(\frac{dT}{ds}\right) \cdot ds \quad 3)$$

$$dQ = dQ'' - dQ' \quad 4)$$

$$l \cdot ds \cdot q = -\lambda \cdot l \cdot \frac{dT}{ds} \cdot ds \quad 5)$$

$$q \cdot s = -\lambda \frac{dT}{ds} + C_1 \quad 6)$$

für $s = 0, \frac{dT}{ds} = 0, C_1 = 0$

$$q \cdot s \cdot ds = -\lambda \cdot l \cdot T \quad 7)$$

$$\frac{q \cdot s^2}{2} = -T + C_2 \quad 8)$$

für $s = s_0, T = T_1$

$$C_2 = \frac{q}{\lambda} \cdot \frac{s_0^2}{2} + T_1 \quad 9)$$

$$T_2 = T_1 + \frac{q}{2\lambda} \cdot (s_0^2 - s_2^2) \quad 10)$$

Maximaltemperatur für $s = 0$

$$s_0 = \sqrt{2 \cdot \frac{\pi}{\lambda} \cdot (2s_1 - 2s_0)} \quad (11)$$

Der halbe Plattenabstand ergibt sich dann zu

$$s_0 = 1,474 \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\lambda} \cdot \Delta t} \quad (12)$$

oder die auftretende Temperaturdifferenz ist:

$$\Delta t = \frac{s_0^2}{2} \cdot \frac{q}{\lambda} \quad (13)$$

2) Der Kontakt befindet sich in einem Rohr, das vom Kühlmedium umschlossen ist.

Es bedeutet:

r_0 = Radius des Rohres in m.

Die Bezeichnung der übrigen Zustandsgrößen ist wie für 1) gewählt worden.

Angenommen die Oberflächentemperatur des Rohres ist konstant.

Die in einem Volumenelement erzeugte Wärme ist:

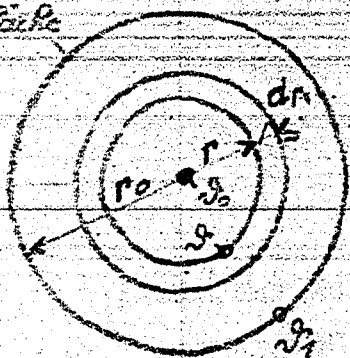
$$dQ = 2r \cdot dr \cdot q \quad (14)$$

Die Wärme, die aus dem Inneren des Rohres dem Volumenelement zugeführt wird, ist:

$$dQ' = -\lambda \cdot 2r \pi \cdot \frac{d^2 s}{dr^2} \cdot dr \quad (15)$$

und die Wärme, die aus dem Volumenelement abströmt:

Schnitt durch ein Kontaktrohr



$$dQ'' = -\lambda \cdot 2r \pi \cdot \frac{d^2 s}{dr^2} \cdot dr - \lambda \cdot 2r \pi \cdot d \left(r \frac{ds}{dr} \right) \cdot dr \quad (16)$$

Die im Volumenelement erzeugte Wärme ist dann:

$$dQ = dQ'' - dQ' \quad (17)$$

$$dQ = -\rho \cdot 2\pi \cdot r \cdot \frac{d(r \frac{d\vartheta}{dr})}{dr} dr \quad (18)$$

oder in Gleichung 14 eingesetzt:

$$2\pi r \cdot dq = -\rho \cdot 2\pi \cdot r \cdot \frac{d(r \frac{d\vartheta}{dr})}{dr} dr \quad (19)$$

$$q \cdot r \cdot dr = -\rho \cdot d(r \frac{d\vartheta}{dr}) \quad (20)$$

$$\frac{q r^2}{2} = -\rho \cdot r \cdot \frac{d\vartheta}{dr} + C_1 \quad (21)$$

für $r = 0, \frac{d\vartheta}{dr} = 0, C_1 = 0$

$$q \cdot \frac{r}{2} \cdot dr = \rho \cdot d\vartheta \quad (22)$$

$$\frac{q r^2}{4\rho} = -\vartheta + C_2 \quad (23)$$

für $r = r_0, \vartheta = \vartheta_1$

$$C_2 = \frac{q r_0^2}{4\rho} + \vartheta_1 \quad (24)$$

Die Temperatur an einer Stelle mit dem Radius r wird dann

$$\vartheta = \vartheta_1 + \frac{q}{4\rho} \cdot (r_0^2 - r^2) \quad (25)$$

Die Maximaltemperatur stellt sich bei $r = 0$ ein und ergibt sich zu:

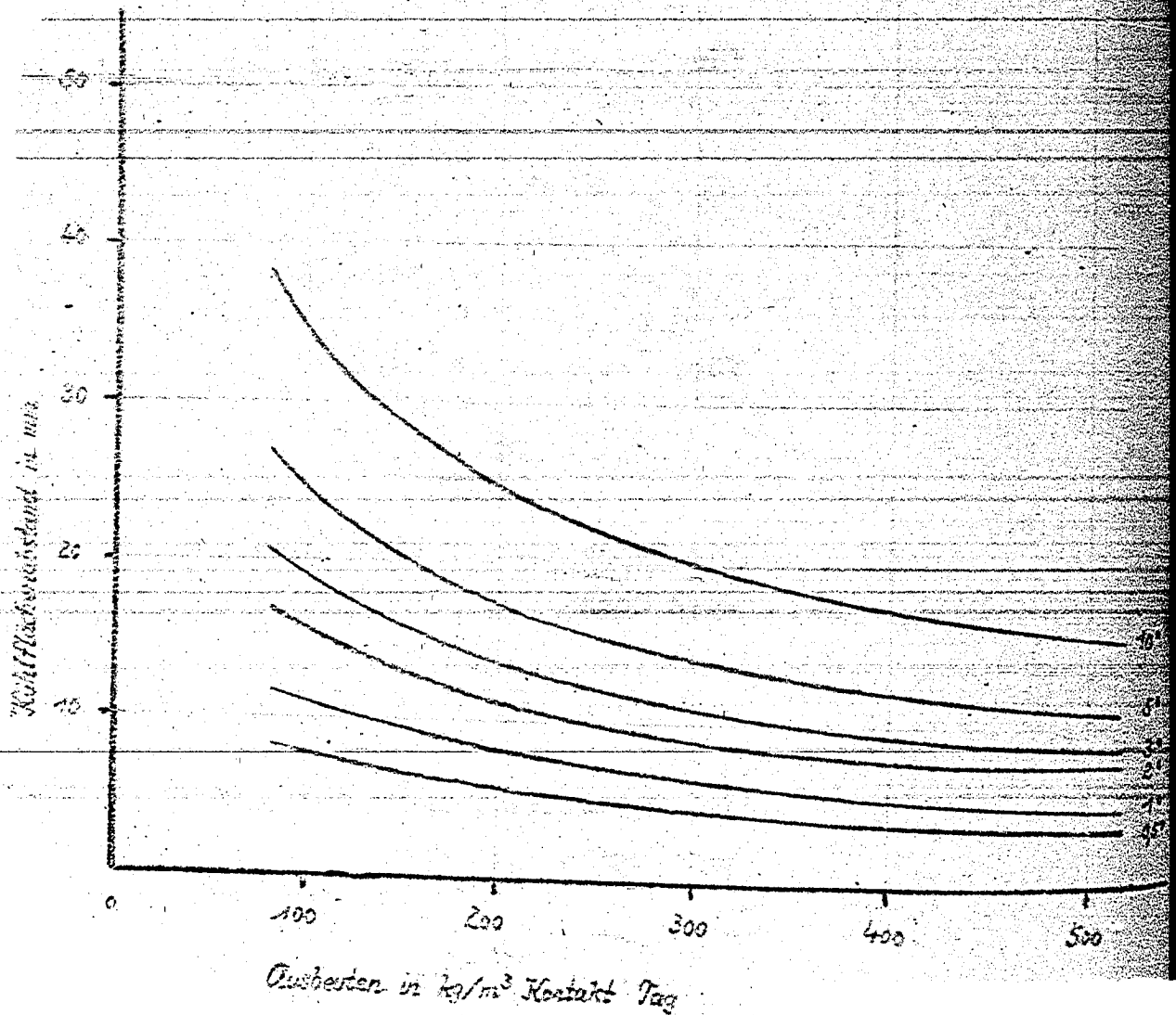
$$\vartheta_{\max} = \vartheta_0 = \vartheta_1 + \frac{q}{4\rho} \cdot r_0^2 \quad (26)$$

$$\text{oder } r_0 = \sqrt{4\rho \cdot (\vartheta_0 - \vartheta_1)} \quad (27)$$

$$\vartheta_0 - \vartheta_1 = \Delta t$$

Kühlflächenabstand vom Plattenofen als Funktion der Kontaktraumleistung für verschiedene Temperaturgefälle Δt innerhalb der Kontaktschicht bei gleichmäßiger Verteilung der Reaktion über den Kontaktraum.

$\lambda_{\text{Kontakt-Gas}} = 0,2 \text{ Kcal/m h}^\circ\text{C.}$



Der Radius des Kontaktrohres wird dann:

$$r_0 = 2 \sqrt{\frac{\lambda}{4} \cdot \Delta t} \quad (28)$$

oder die auftretende Temperaturdifferenz zwischen Rohrmitte und Wand:

$$\Delta t = \frac{r_0^2}{4} \cdot \frac{q}{\lambda} \quad (29)$$

Der Vergleich von Gleichung 28 und 12 ergibt, daß ein Plattenofen einem Röhrenofen in Bezug auf Wärmeabfuhr gleichwertig ist, wenn sich der Plattenabstand zum Rohrdurchmesser verhält wie 1 : 1,4. (Siehe auch Seite 107 unten).

Der notwendige Plattenabstand ist aus Rückseite 65 für beliebige Kontaktraumleistungen und verschiedene Temperaturunterschiede Δt innerhalb der Kontaktschicht zu entnehmen. In gleicher Weise sind auf Rückseite 66 die Dimensionen der Kontaktrohre eines Röhrenofens eingezeichnet.

Für die Berechnungen wurden folgende Annahmen zu Grunde gelegt:

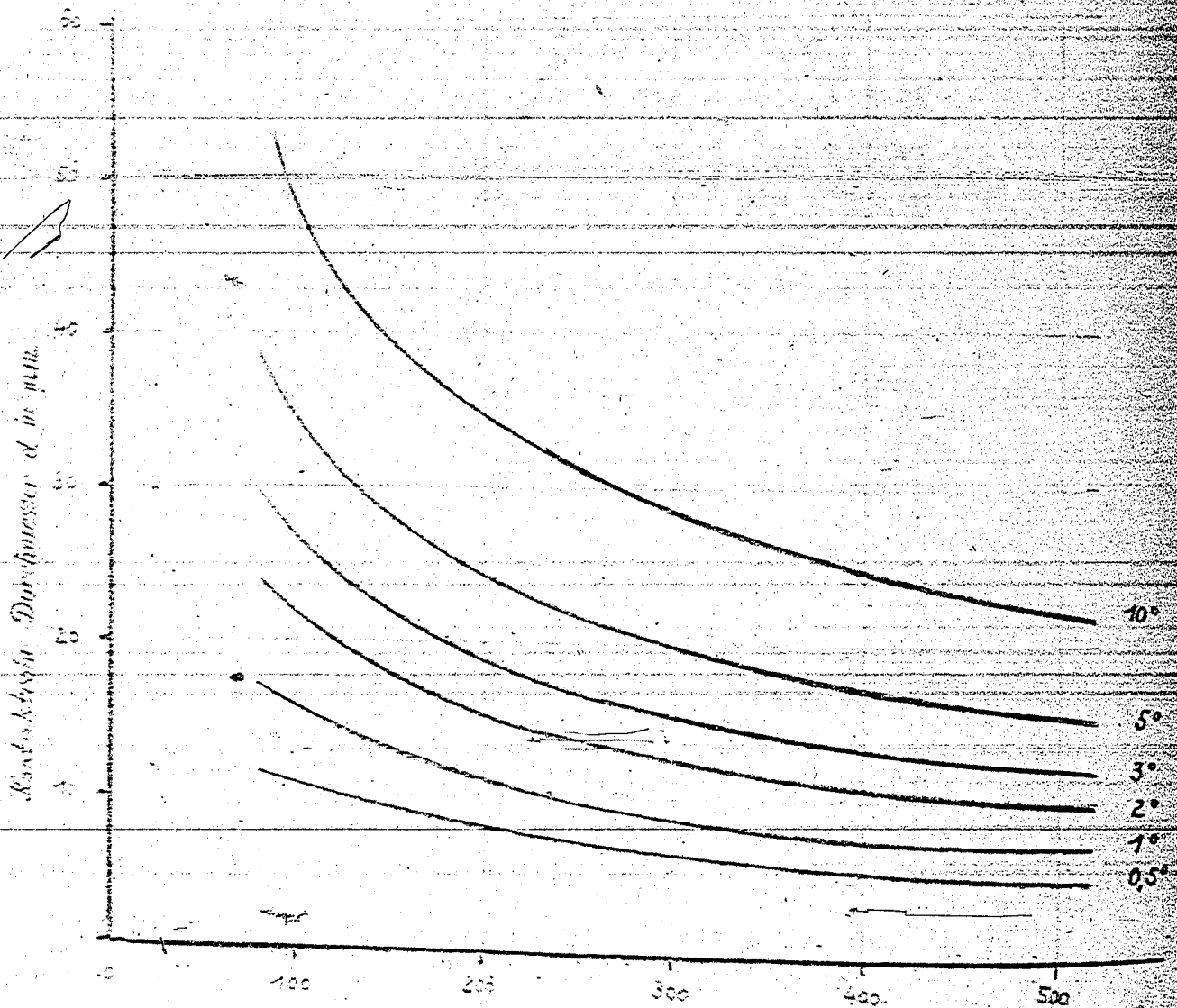
- Die Reaktion ist über den ganzen Kontaktraum gleichmäßig verteilt.
- Die pro m^3 Kontaktraum erzeugte Wärme wurde errechnet für eine Wärmetönung von 552 kal bei der Umsetzung von $1 m^3$ $CO + H_2$ zu C_7H_{16} und unter der Annahme, daß 15 % des umgesetzten Gases sich zu CH_4 mit einer Wärmetönung von 540 kal/ m^3 $CO + H_2$ umsetzen.
- Die Zusammensetzung des Synthesegases wurde wie folgt angenommen:

$$\begin{aligned} H_2 &= 57,9 \% \\ CO &= 27,1 \% \\ CO_2 &= 15,0 \% \end{aligned}$$

190000285

Kontaktrrohr-Durchmesser als Funktion der Kontaktraumleistung für verschiedene Temperaturgefälle Δt innerhalb der Kontaktschicht bei gleichmässiger Verteilung der Reaktion über den Kontaktraum.

λ Kontakt-Gas = 0,2 Kcal/m h °C.



Querschnitt in kg/m² Kontakt Tray

d) Die Wärmeleitfähigkeit von Kontakt-Gas-Gemisch wurde errechnet als eine Summe der Einzelkomponenten nach Versuchen von Hengst⁺⁾, der Werte für Diatomitmehl und verschiedene Gase angegeben hat. Sie beträgt $0,2 \text{ Kcal/mh } ^\circ\text{C}$

$$\text{Kontakt - H}_2 = 0,27$$

$$\text{Kontakt - CO} = 0,11$$

$$\text{Kontakt - CO}_2 = 0,10$$

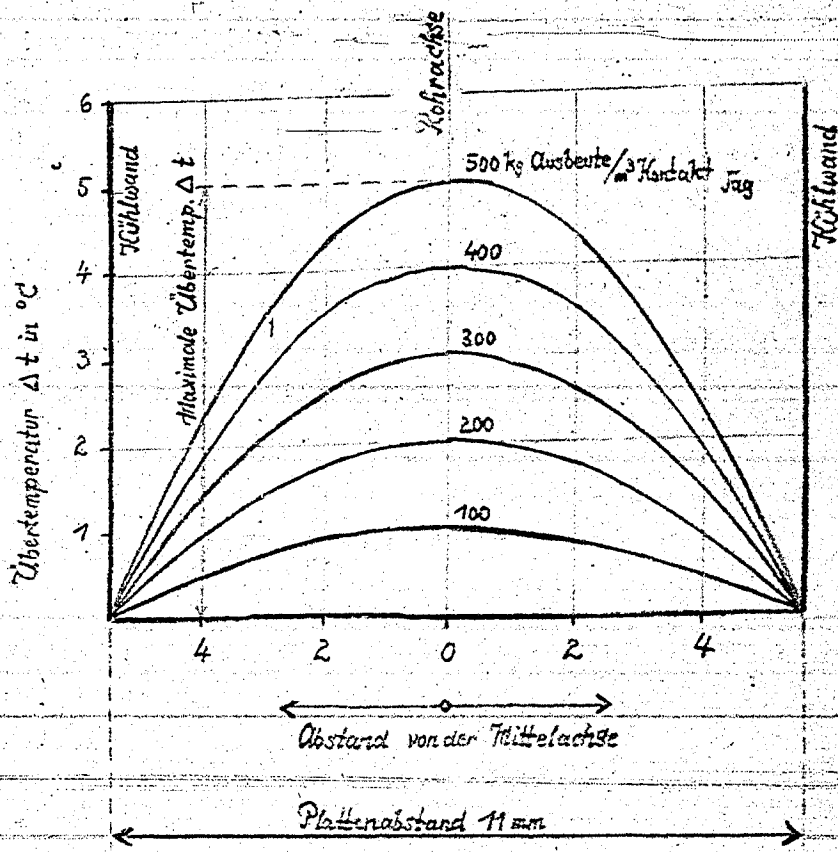
$$\begin{aligned} \text{Kontakt-Gas-Gemisch} &= 0,579 \cdot 0,27 + 0,271 \cdot 0,11 + 0,15 \cdot 0,10 \\ &= 0,20 \text{ Kcal/mh } ^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

Diese Berechnung ist natürlich nur eine Näherungsmethode. Nach den Angaben in Landolt Börnstein ergeben sich für die Wärmeleitfähigkeiten von Kohlenoxyd-Wasserstoff- und von Kohlen-säure-Wasserstoff-Gemischen bei 60 % Wasserstoffanteil um etwa 35 % geringere Werte, als man aus der Summe der Wärmeleitfähigkeiten der Einzelkomponenten multipliziert mit dem jeweiligen Gasanteil erhalten würde. Für Kieselgur-Synthesegas ist eine entsprechende Abweichung zu erwarten. Dem steht gegenüber, daß es sich bei dem Kontakt nicht um reine Kieselgur, sondern um eine mit metallischem Überzug versehene Masse handelt, wodurch eine Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit in ähnlicher Größenordnung von mindestens 35 % zu erwarten ist, sodaß die der weiteren Berechnung zu Grunde liegende Wärmeleitfähigkeit = 0,2 mit großer Wahrscheinlichkeit den tatsächlichen Verhältnissen gerecht wird.

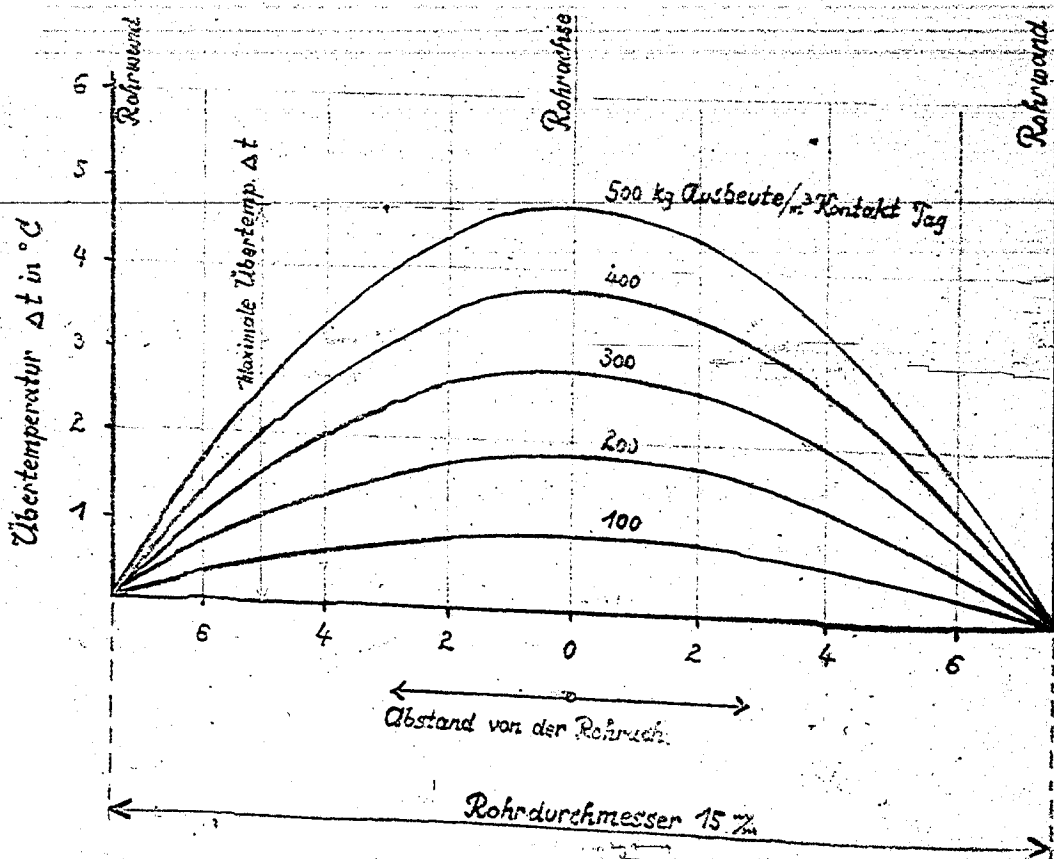
+) Hengst: "Die Wärmeleitfähigkeit pulverförmiger Wärmeisolierstoffe bei hohem Gasdruck". Dissertation Techn.Hochschule München, 1934.

190000287

No. 1 - Temperaturverlauf in der Kontaktschicht eines Platten-
ofens mit 11 mm Plattenabstand für verschiedene Kontakt-
raumleistungen bei gleichmäßiger Verteilung der Reaktion
über den Kontaktraum und $\lambda_{\text{Kontakt-Gas}} = 0,2 \text{ Kcal/m h } ^\circ\text{C}$.



No. 2 - Temperaturverlauf in der Kontaktschicht eines Röhren-
ofens mit 15 mm Kontaktrohrdurchmesser für verschiede-
ne Kontaktraumleistungen bei gleichmässiger Verteilung
der Reaktion über den Kontaktraum und
 $\lambda_{\text{Kontakt-Gas}} = 0,2 \text{ Kcal/m h } ^\circ\text{C}$.



Zu a) Die Annahme, daß die Reaktion über den ganzen Querschnitt verteilt ist, gilt umso weniger, je größer die Rohrdurchmesser bzw. Plattenabstände des Kontaktofens sind. Im ersten Teil des Ofens werden anfangs etwas höhere Übertemperaturen auftreten, bedingt durch einen verstärkten Umsatz. Im zweiten Teil des Ofens wird die Reaktion schwächer sein als dem Durchschnittswert entspricht. Es nimmt jedoch auch die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches mit steigendem Umsatz infolge der Abnahme des Wasserstoffanteiles ab, und beide Einflüsse werden sich ungefähr ausgleichen.

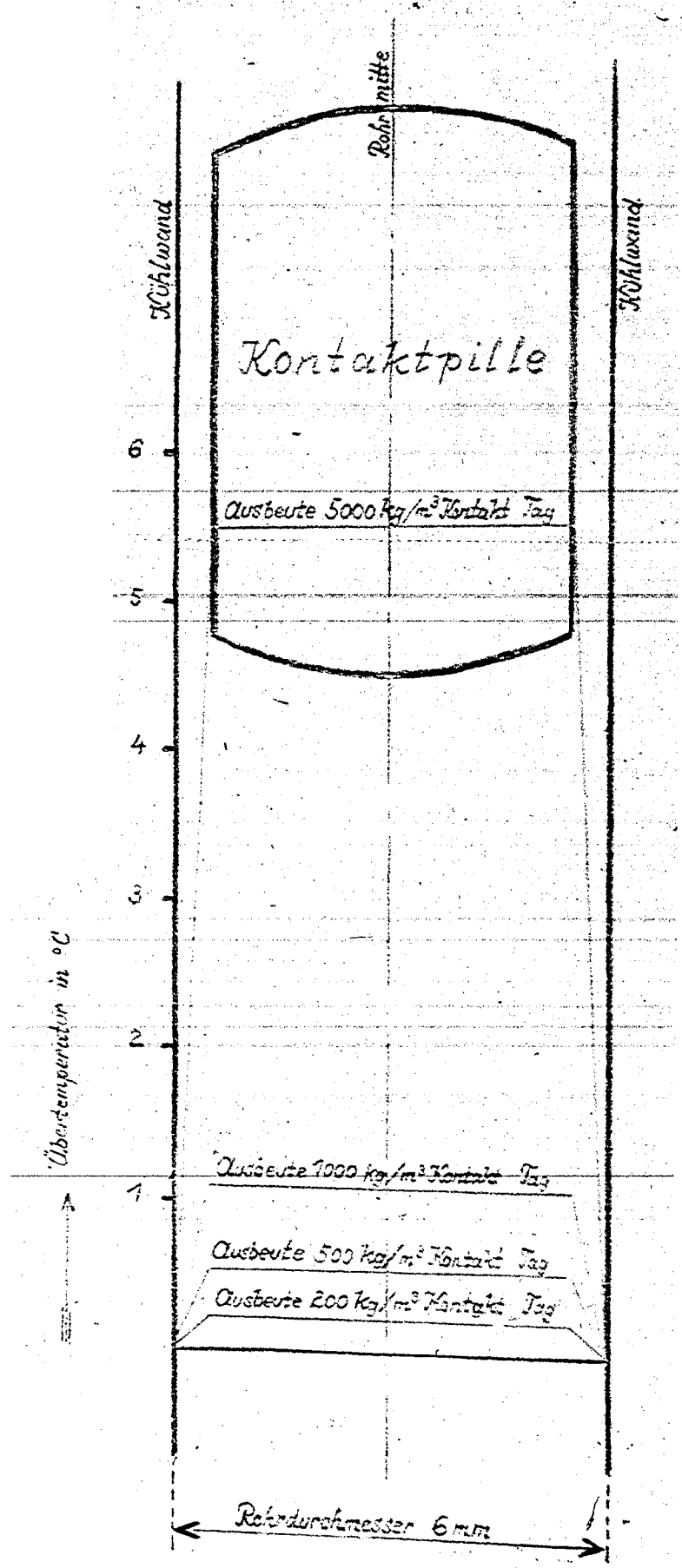
Zu d) Die in die Rechnung eingesetzten Wärmeleitzahlen stammen von Versuchen mit ruhendem Gas. Da die Gasgeschwindigkeit in Syntheseöfen, wie im folgenden noch gezeigt wird, so niedrig ist, daß die Strömung im laminaren Gebiet verläuft, können die Werte für ruhendes Gas der Rechnung zu Grunde gelegt werden.

Die nebenstehende Kurve 1 zeigt für einen Plattenofen mit 11 mm Plattenabstand den Temperaturverlauf in der Kontaktschicht bei verschiedenen Ofenleistungen, und nebenstehende Kurve 2 das gleiche für einen Röhrenofen mit 15 mm Rohrdurchmesser. Beim Plattenofen ergibt sich bei einer Ölleistung von 200 kg/m^3 Kontakt und Tag eine Übertemperatur in der Kontaktschicht von ungefähr 2°C , bei 400 kg/m^3 Kontakt und Tag von etwa 4°C . Bei dem Röhrenofen mit 15 mm sind die Übertemperaturen bei den gleichen Kontaktraumleistungen genau so hoch wie beim Plattenofen mit 11 mm Plattenabstand.

190000289
65200001

Temperaturverlauf im Grenzschichtofen mit 6 mm Rohr- und 5 mm Pilledurchmesser bei verschiedenen Kontakt- raumleistungen.

λ Synthesegas = 0,096



190000290

II. Mittel zur Verringerung des Temperaturunterschiedes
in der Kontaktschicht

1) Verringerung der Kontaktraumbreite bzw. des Kontakt-
rohrdurchmessers.

Die Verringerung der Kontaktraumabmessung ist begrenzt durch die Möglichkeit des Füllens und Entleerens der Kontakt-räume. 8 mm Abstand der Kühlflächen beim Plattenofen und 15 mm Durchmesser der Kontaktrohre beim Röhrenofen sind die kleinsten Abmessungen, die man mit Rücksicht auf das Füllen und Entleeren für Betriebsöfen bei den heute üblichen Kontakten noch zulassen kann, wie eingehende Versuche erwiesen haben. Vorausgesetzt ist dabei ein Kontakt mit 2 - 3 mm Korngröße

Eine in Leuna zur Verringerung des Temperaturunterschiedes entwickelte Bauart ist der Grenzschichtofen. In Pillenform gepresster Kontakt wird in Rohre mit nur wenige zehntel Millimeter größerem Durchmesser eingefüllt (siehe nebenstehende Abbildung). Das Synthesegas strömt durch den Kreisringraum, der von Kontaktpille und Rohr gebildet wird.

Unter der Annahme, daß innerhalb der Kontaktpille ein verhältnismäßig guter Wärmeausgleich infolge der metallischen Beschaffenheit des Kontaktes erreicht wird, muß die Wärme über den nur einige zehntel Millimeter betragenden Raum zwischen Kontaktpille und Rohr abgeführt werden. Nebenstehende Abbildung (Rückseite 68)

Synthesegas

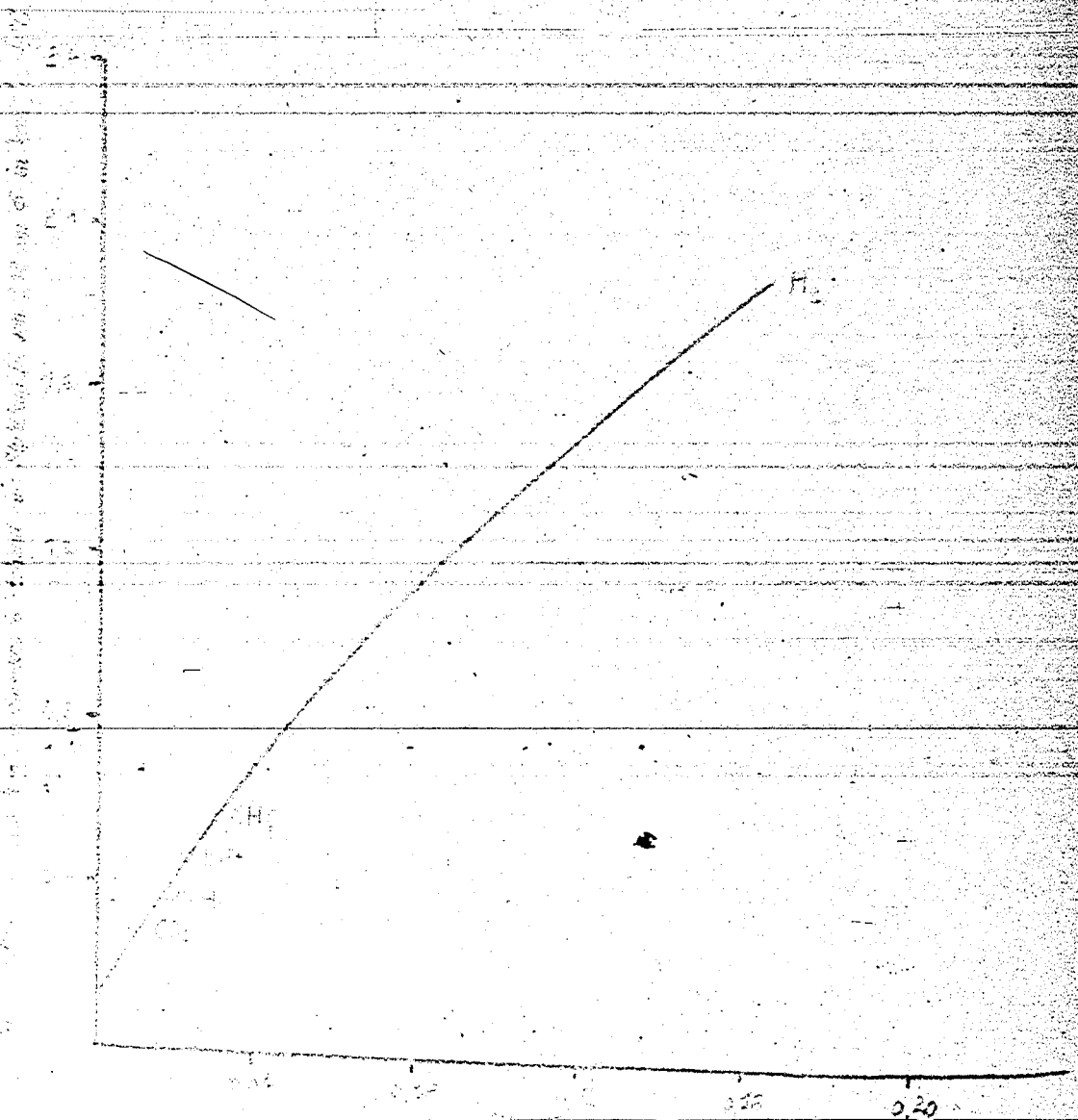


Fasman

Schnitt durch die Rohre eines Grenzschichtofens

190000291

Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des Jullagers auf das Wärmevermögen.



zeigt, wie gering gegenüber dem Platten- bzw. Röhrenofen die Temperaturdifferenzen im Grenzsichtofen werden. Eine etwa 10 mal so hohe Kontaktraumleistung wie im Platten- oder Röhrenofen würde die gleiche Übertemperatur hervorrufen, wie sie in diesen Ofenbauarten auftritt. Versuche unter Druck bis 25 atü haben die guten wärmetechnischen Eigenschaften dieser Ofenbauart erhärtet. Eine großtechnische Ausführung kommt jedoch nur dann in Frage, wenn sich die Kontaktraumleistungen wesentlich über die heute erreichten Werte steigern lassen.

2) Erhöhung der Wärmeleitzahl.

Das Wärmeleitvermögen von Kontakt-Gasgemisch ist in erster Linie abhängig von dem Wärmeleitvermögen des Gases. Nebenstehende Kurve zeigt z.B. den Einfluß der Gasart auf das Wärmeleitvermögen eines Kugelhaufwerkes mit Eisenkugeln nach Versuchen von Kling⁺). Die Wärmeleitzahl des Kugelhaufwerkes, wenn man sich die Poren mit einem nicht wärmeleitenden Medium gefüllt denkt, beträgt 0,12 Kcal/mh °C. Sie steigt bei der Füllung mit Wasserstoff auf 1,88 Kcal/mh °C.

Da man aber bei der Synthese auf ein Gas bestimmter Zusammensetzung angewiesen ist, fehlt die Möglichkeit einer wesentlichen Verbesserung des Wärmeleitvermögens von dieser Seite her. Eine Verbesserung des Wärmeleitvermögens der festen Materialphase etwa durch Zumischen von Eisenspänen oder sonstigen gut wärmeleitenden Körpern wird keine wesentlichen Verbesserungen zur Folge haben. Nach Bartens⁺⁺⁾ brachte eine Steigerung

+) Kling: "Das Wärmeleitvermögen eines Kugelhaufwerkes", Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens, 1938, Band 9, Heft 1, Seite 28/34 und Heft 2, Seite 82/90.

++) Bartens: "Wärmeleitfähigkeit eines Gemisches von Metallkugeln und Öl", Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens, 1936, Band 7, No. 4, Seite 174/176.

der Wärmeleitfähigkeit der festen Materialphase auf das 60-fache bei einem Kugelhaufwerk nur eine 4 mal höhere Wärmeleitfähigkeit.

3) Erhöhung der durch den Ofen strömenden Gasmenge.

Eine Größe, welche die Übertemperaturen in der Kontaktschicht beeinflussen kann, ist bei den bisherigen Ableitungen noch nicht berücksichtigt worden. Es ist dies die über den Kontakt strömende Gasmenge, die eine bestimmte Wärmekapazität hat, welche der Temperaturerhöhung entgegenarbeitet. Bei 1°C Temperaturerhöhung von 1 m³ Synthesegas werden 0,33 Kcal benötigt. Die Temperatursteigerung bei einer Raumeschwindigkeit von 100 und bei einer Kontaktraumleistung von 200 kg Produkt/m³ Kontakt und Tag wäre ohne jegliche Kühlung 800°C. Durch eine Steigerung der Gasmenge auf den 100-fachen Wert bei gleicher Kontaktraumleistung könnte die Temperaturerhöhung ohne Kühlung auf 8°C reduziert werden.

Diesen Weg der starken Gasumwälzung hat Michael bei seinem Verfahren beschritten.

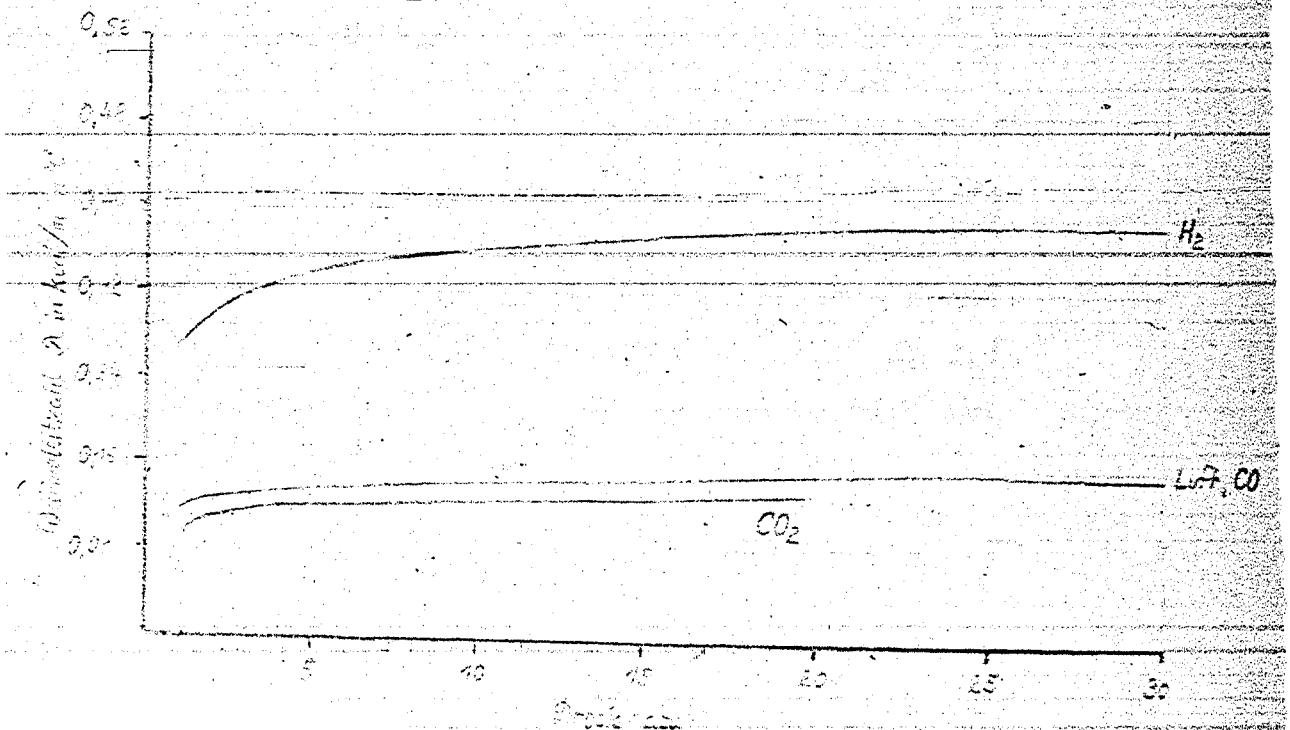
Die guten Ergebnisse bei Raumeschwindigkeiten von 300 und 400 zeigen jedoch, daß auch eine wesentlich geringere Steigerung der Gasmengen als sie Michael anwendet, bei einem Ofen mit Dampfkesselkühlung zu einem Abbau der Temperaturspitzen im Kontakt und zu besserem Arbeiten der Dampfkesselgekühlten Öfen führt.

4) Verdampfen von Flüssigkeiten innerhalb der Kontaktschicht.

Die bisher besprochenen Öfen besitzen voneinander getrennte Kontakt- und Kühlwasserräume. Durch Einbringung einer bei Synthesetemperatur verdampfenden Flüssigkeit in den Kontakt-raum ergibt sich ein weiteres Mittel zur Vermeidung hoher Übertemperaturen in der Kontaktschicht.

190000294

Wärmeleitzahl von Diatomidmehl in Wasserstoff, Luft
und Kohlensäure bei 50°C in Abhängigkeit vom Druck.



Es sind bisher zwei Wege zur Verwirklichung dieses Gedankens beschritten worden. Winkler - Duftschmid legen den Kontakt vollständig in Öl und lassen das Gas durch Öl und Kontakt hindurchperlen.

In Leuna sind Versuche gemacht worden, den Kontakt mit Öl zu berieseln, um so an jede Stelle das zur Verdampfung benötigte Öl zu bringen. Wollte man die gesamte Reaktionswärme durch Ölverdampfung wegbringen, so müßte man bei einer Kontaktraumleistung von 200 kg/m^3 Kontakt und Tag und einer Verdampfungswärme des Öles von 100 Kcal/kg 267 kg Öl stündlich auf einen Kubikmeter Kontakt aufbringen, jedoch unter der Voraussetzung, daß man das Öl sehr gut verteilen kann und alles Öl verdampft. Benutzt man die Ölberieselung nur als Unterstützung der bisher üblichen Wärmeabfuhr, so kommt man mit einem Bruchteil dieser Ölmenge aus, z.B. wenn man eine Temperaturspitze von 8°C beheben will, mit $2,67 \text{ kg}$.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens ist dann ohne weiteres möglich, wenn der chemische Umsatz durch die Berieselung nicht beeinträchtigt wird. Nach den bisher vorliegenden Versuchen ist die Berieselung mit eigenem Produkt ohne Störung der Reaktion möglich.

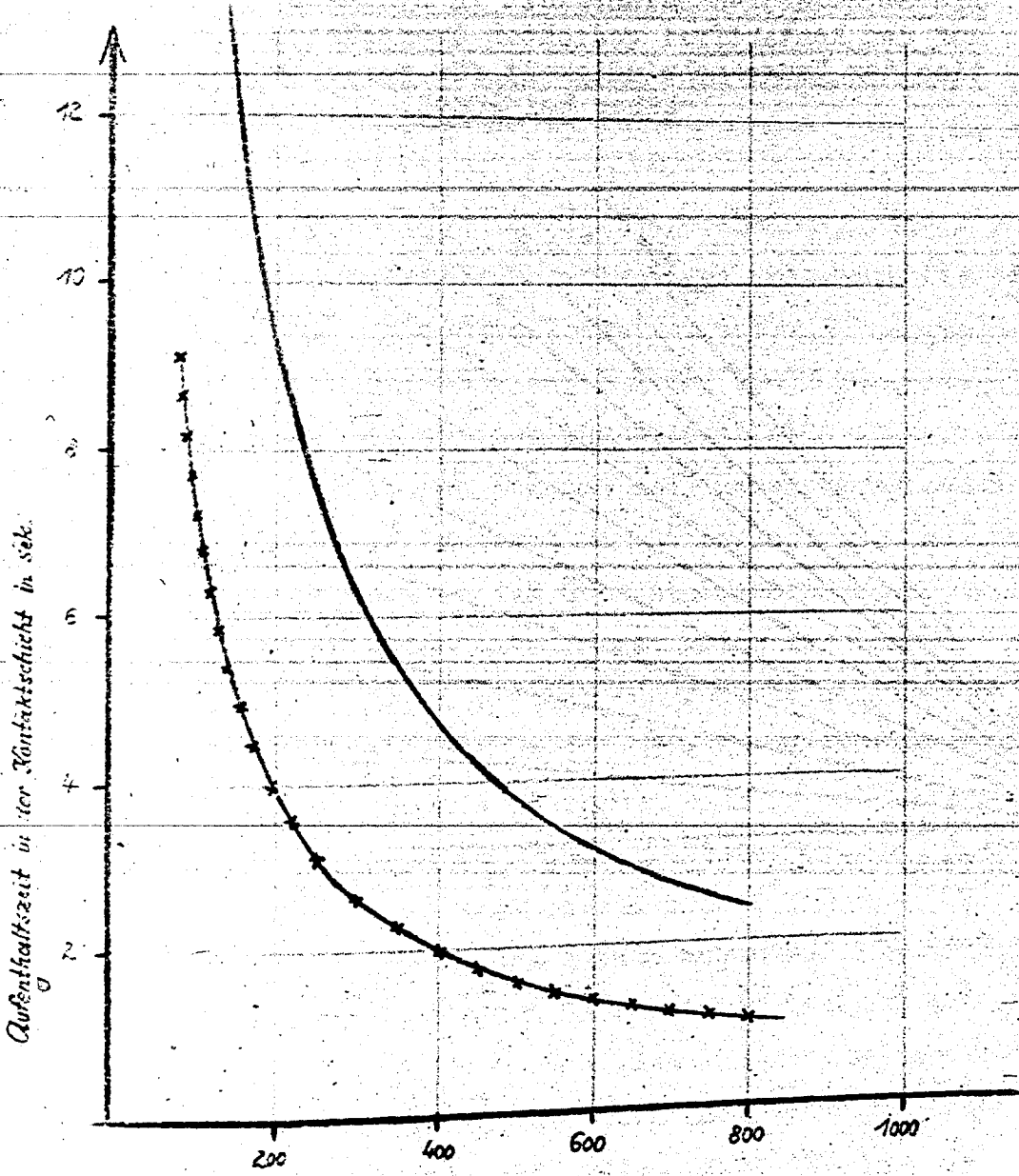
III. Einfluß des Druckes auf den Wärmetransport aus der Kontaktschicht

Versuche von Hengst (Siehe Anmerkung auf Seite 67) zeigen, daß bei Wasserstoff, Luft und Kohlensäure mit Diatommehl durch Erhöhung des Druckes von 1 ata auf 10 ata nur eine Verbesserung des Wärmeleitvermögens um etwa 28 % eintritt (Siehe nebenstehende Kurve). Die weitere Steigerung des Druckes auf 30 atü bringt nochmals eine Verbesserung um etwa 7,5 %. Man sieht aus diesen Zahlen, daß durch Drucksteigerung eine große Verbesserung der

Aufenthaltszeit des Synthesegases im Syntheseeofen bei 200°C.

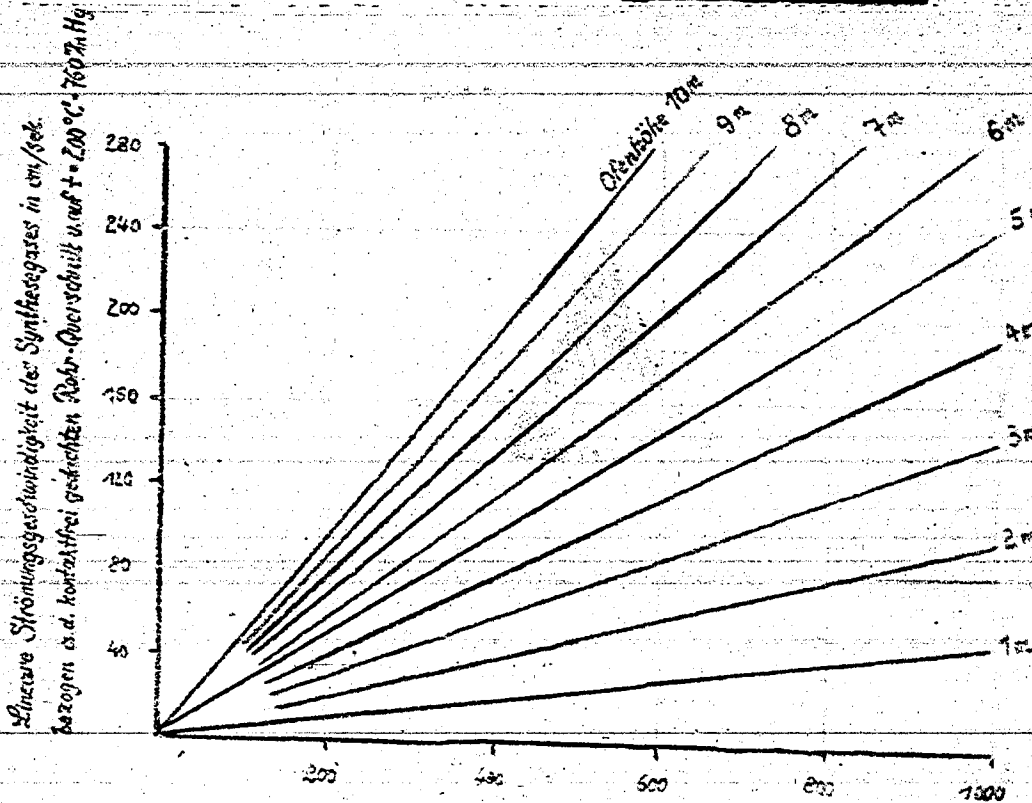
* * * * * Annahme 38% freier Raum
Kontaktkörner werden vom
Gas umspült.

— Annahme 90% Porenvolumen.
Gasstrom geht durch Kontakt-
raum hindurch.



Raumgeschwindigkeit in m³/h Synthesegas (0°-760) / m³ Kontaktraum

Die Strömungsgeschwindigkeit im Syntheseofen bezogen auf den kontaktfrei gedachten Querschnitt als Funktion der Raumgeschwindigkeit für verschiedene Ofenhöhen bei 2000C.



Raumgeschwindigkeit in m³/h Synthesegas (0°-750) / m³ Katalysatormenge

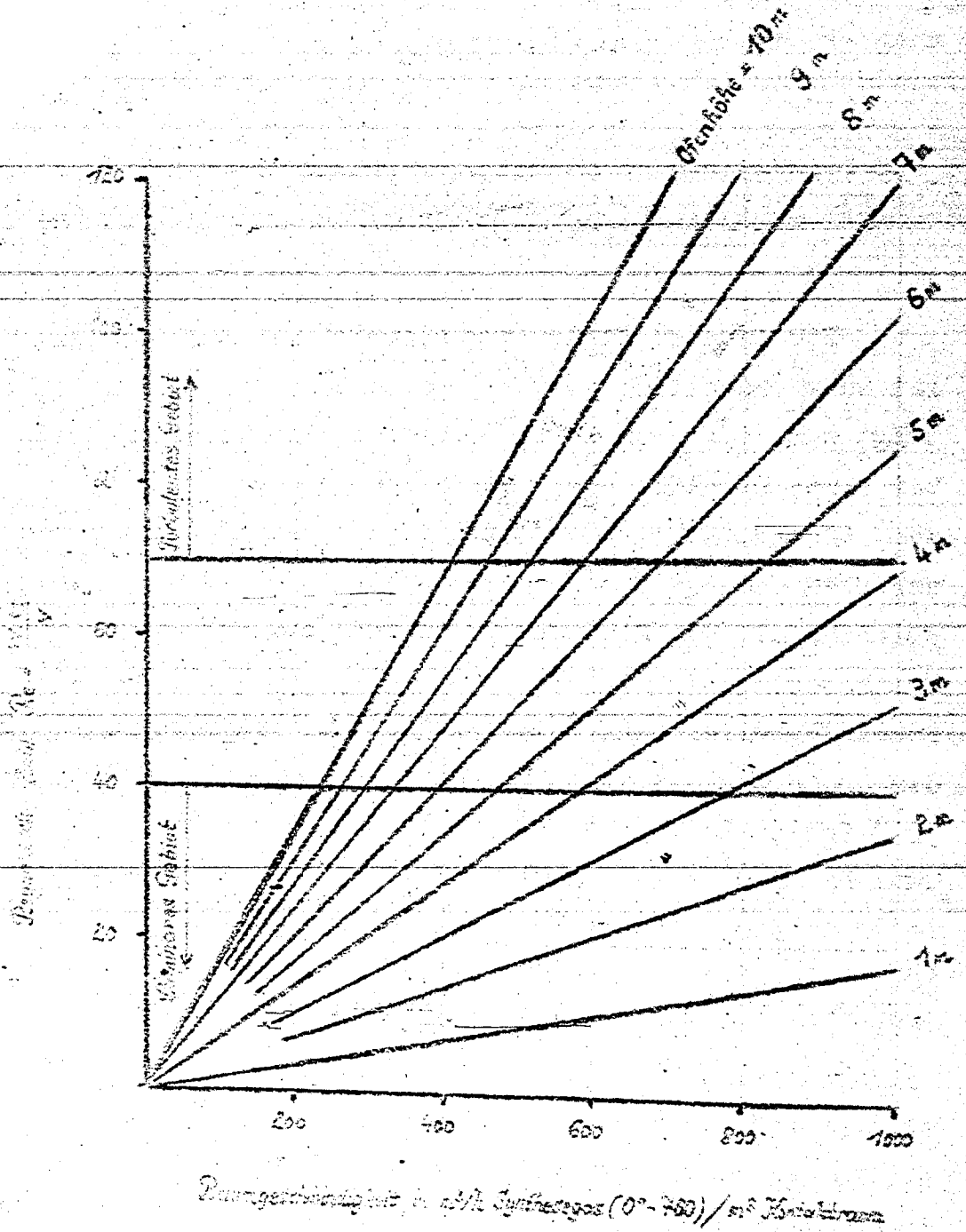
Wärmeleitverhältnisse nicht erwartet werden kann, umso weniger, als bei Druckbetrieb die Gefahr besteht, daß sich die Zone, in der sich die Reaktion abspielt, gegenüber drucklosem Betrieb verkleinert, und die abzuführenden Wärmemengen dann in diesem Teil des Reaktionsraumes erheblich größer werden als angenommen.

Eine Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit bei Druck ist auch in jenem Teil des Synthesefofens nicht zu erwarten, wo Öl sich infolge des hohen Partialdruckes bereits flüssig abscheidet, denn die Wärmeleitfähigkeit des Öles ist von gleicher Größenordnung wie die des wasserstoffreichen Gasgemisches.

IV. Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Wärmeabfuhr

Die lineare Strömungsgeschwindigkeit in den Syntheseföfen ist außerordentlich gering (vgl. nebenstehende Kurve). Sie beträgt z.B. für drucklosen Betrieb und Raumgeschwindigkeit 100 bei einer Ofenhöhe von 2 m und 200°C Temperatur nur etwa 10 cm/sec, bezogen auf den kontaktfrei gedachten Querschnitt. Bei grosser Ofenhöhe von 5 m und sehr hoher Raumgeschwindigkeit von 400 erreicht sie den Wert von 96 cm/sec. Die Aufenthaltszeiten des Synthesegases in den Öfen sind entsprechend diesen kleinen Geschwindigkeiten sehr lange. Unter der Voraussetzung, daß 62 % des Kontaktraumes durch den Kontakt eingenommen werden, und 38 % freier Raum sind - die Kontaktkörner also von dem Gas umströmt werden - , ergeben sich die auf der Rückseite von Seite 71 dargestellten Aufenthaltszeiten. Bei Raumgeschwindigkeit 200 bleibt das Synthesegas z.B. 4 Sekunden über dem Kontakt. Nimmt man an, daß das Synthesegas die Kontaktkörner durchströmt, so muss man mit 90 % Porenvolumen rechnen und die Aufenthaltszeiten werden durch die glatte Kurve auf Seite 73 wiedergegeben. Bei Raumgeschwindigkeit 200 hält sich das Gas 9,4 Sekunden über dem Kontakt auf. Bei Druckbetrieb erhöhen sich die Aufenthaltszeiten entsprechend.

Die Reynold'sche Zahl für verschiedene Ofen-
höhen als Funktion der Raumgeschwindigkeit
bei $t = 200^\circ$ und 2 mm Kontaktkorngrösse.



Die geringe Strömungsgeschwindigkeit verbunden mit dem kleinen Kontaktdurchmesser d_k bewirkt, daß sich die Strömung in der Kontaktschicht im laminaren Gebiet abspielt. Auf nebenstehen der Kurve sind die Reynold'schen Zahlen

$$Re = \frac{w \cdot d_k}{\nu}$$

für verschiedene Ofenhöhen als Funktion der Raumgeschwindigkeit aufgetragen. Als Kontaktkorndurchmesser d_k wurde im Mittel 2 mm angenommen. Die Zähigkeit des Gasgemisches ν wurde nach dem Bericht von Rammeler u. Breitling⁺⁾ errechnet. Als Geschwindigkeit w wurde die Geschwindigkeit bei Synthesetemperatur (200°C), bezogen auf den kontaktfrei gedachten Rohrquerschnitt, eingesetzt. Der Umschlag des Druckabfallgesetzes erfolgt dann bei dem verwendeten Schüttgut etwa bei

$$Re_{krit.} = 40 - 70.$$

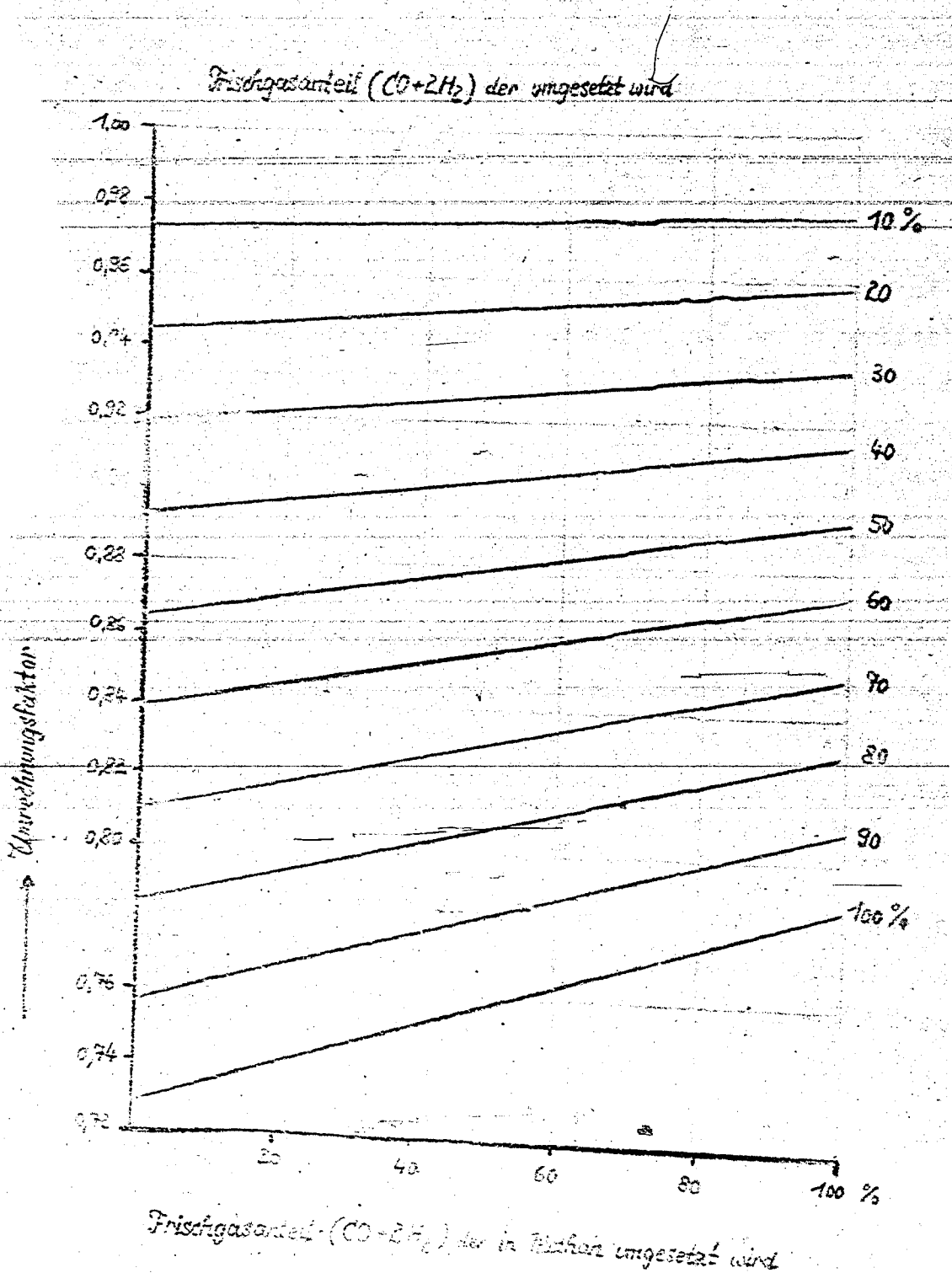
Man sieht aus nebenstehender Kurve, daß selbst bei sehr grossen Ofenlängen und den heute üblichen Raumgeschwindigkeiten sich die Strömung im laminaren Gebiet abspielt. So ergibt die Ofenhöhe 5 m bei Raumgeschwindigkeit 400 nur eine Reynold'sche Zahl $Re = 34$, die Ofenhöhe 10 m bei der gleichen Raumgeschwindigkeit $Re = 68$.

Da die heute üblichen Raumgeschwindigkeiten bei 100 bis 200 liegen und die Raumgeschwindigkeit, wie später dargelegt wird, über 400 gesteigert werden kann, ist eine Verbesserung der Wärmeleitung im Kontakt durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit nicht zu erwarten, es sei denn, daß man zum Hilfsmittel der Gasumwälzung greift und durch diese Maßnahme die Strömung in das turbulente Gebiet rücken kann.

+) E. Rammeler und K. Breitling. "Über die Zähigkeit von Gasen und Gasgemischen, sowie ihre Abhängigkeit von der Temperatur". Bericht E 6 des Reichskohlenrates, Berlin, Oktober 1937.

000000001
190000301

Umrechnungsfaktor zur Ermittlung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit im Synthesofen, aus der Geschwindigkeit des Synthesegases am Eingang in den Ofen in Abhängigkeit von der Methanbildung für verschieden hohen Umsatz.



Auch bei Verwendung höheren Druckes werden die Wärmeleitverhältnisse durch die Gasströmung nicht günstiger. Die Gasgeschwindigkeit w nimmt proportional dem Druck ab. Die dynamische Zähigkeit η ist unabhängig vom Druck und die kinematische Zähigkeit $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ wird mit steigendem Druck proportional dem Druck entsprechend der Zunahme von ρ kleiner. Die Reynold'sche Zahl ist also unter der Voraussetzung, daß der Kontaktraum stündlich ein bestimmtes Synthesegasgemisch verarbeiten soll, unabhängig von dem für die Synthese angewandten Druck. Die Kurve auf der Rückseite der Seite 74 gilt also auch für die Drucksynthese unter der Voraussetzung, daß die Raumgeschwindigkeit auf druckloses Gas bezogen ist.

Die Werte für die Strömungsgeschwindigkeit (Kurve auf Rückseite von Seite 73) ebenso wie die Aufenthaltsdauer (Kurve auf Seite 73) und die Reynold'sche Zahl (Kurve auf Rückseite von Seite 74) gelten unter der Voraussetzung, daß sich das Synthesegas in seinem Volumen während der Reaktion nicht verändert. Da jedoch die Umsetzungsprodukte, bestehend aus Kohlenwasserstoffen, Kohlensäure, Methan, Wasserdampf zusammen mit dem Restwasserstoff und Restkohlenoxyd ein anderes Volumen haben als das Frischgas, müssen die Geschwindigkeit (vgl. Kurve auf der Rückseite der Seite 73) mit einem Faktor multipliziert und die Aufenthaltsdauer (vgl. Kurve auf Seite 73) mit einem Faktor dividiert werden, der verschieden ist je nach dem Grad der Umsetzung und aus der nebenstehenden Kurve für beliebige Umsetzung entnommen werden kann.

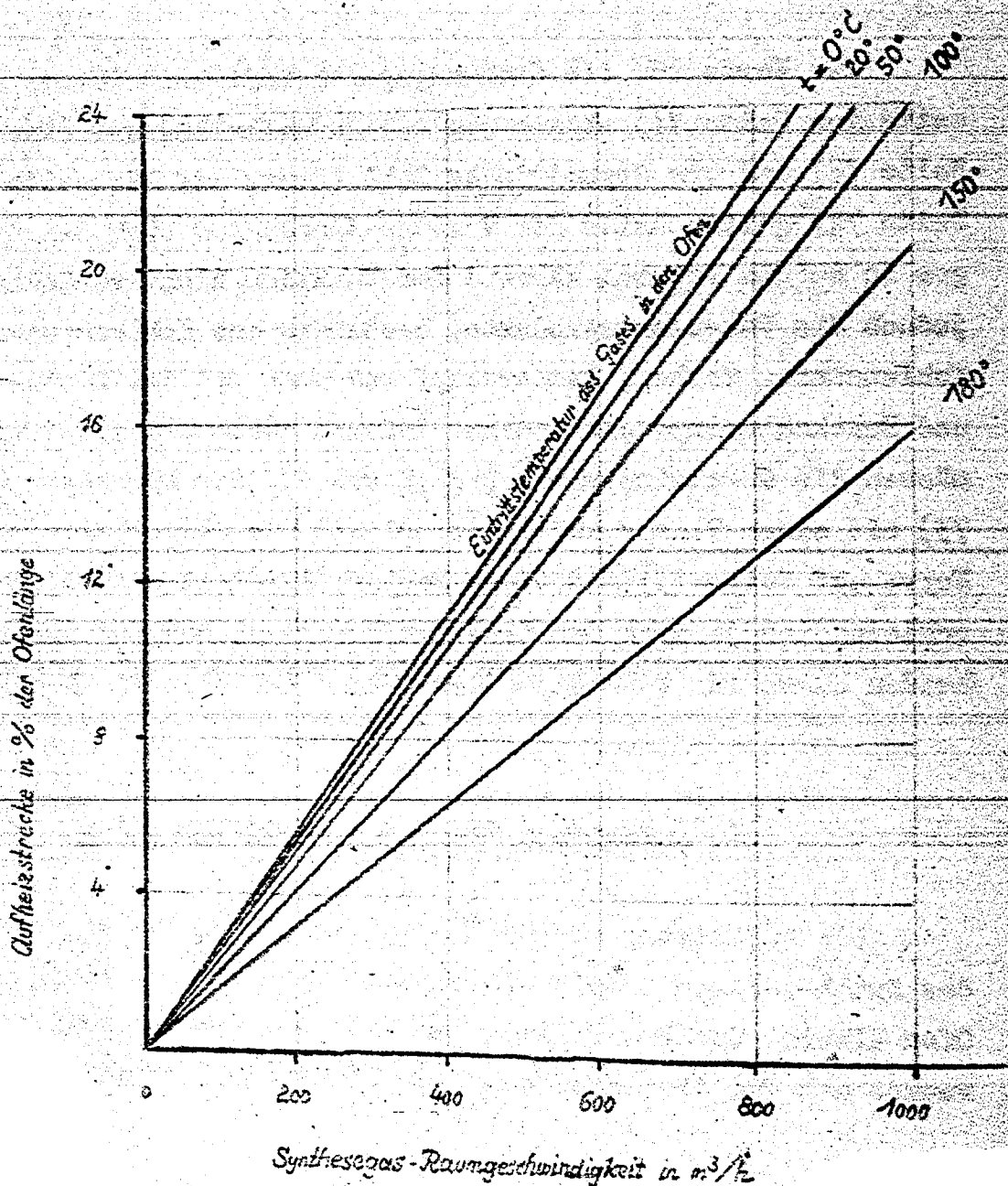
7. Aufheizung des Gases im Synthesofen

Die Aufheizung des Synthesegases kann entweder außerhalb des Synthesofens erfolgen oder man legt die Aufheizung in den Ofen hinein. Zur Beurteilung der Frage, welchen Anteil des Ofenraumes man für die Aufheizung des Synthesegases benötigt, wenn

190000393

Aufheizstrecke des Synthesegases auf 1° unter
Synthesetemperatur in % der Ofenlänge als Funk-
tion der Raumeschwindigkeit für verschiedene
Gaseintrittstemperaturen in den Syntheseeofen.

Synthesetemperatur = 200° C.



diese im Ofen erfolgt, wurde die nebenstehende Kurve entworfen. Es wurde dabei vorausgesetzt, daß bei einer Synthesetemperatur von 200°C die Aufheizung bis auf 199°C erfolgt, bevor das Gas den Kontakt erreicht. Außerdem wurde angenommen, daß ein Röhrenofen mit 15 mm Rohren verwendet wird, und daß sich die Strömung im laminaren Gebiet abspielt.

Die Wärmeübergangszahl zwischen Synthesegas und Rohrwand ergibt sich dann nach Merkel^{+) zu}

$$\alpha = 3,65 \cdot \frac{\lambda}{d} \quad (30)$$

Die Wärmeleitfähigkeit des Synthesegases ist, wie bereits früher angegeben, $0,096 \text{ Kcal/ah } ^{\circ}\text{C}$. Die Wärmeleitung durch die Metallschicht des Rohres und der Wärmeübergang an das verdampfende Wasser sind so gut, daß man die Wärmedurchgangszahl k gleich der Wärmeübergangszahl zwischen Synthesegas und Rohrwand setzen kann. Dann wird

$$k = 3,65 \cdot \frac{\lambda}{d}$$

Bei niedrigen Raumgeschwindigkeiten sind die Aufheizstrecken gering. So werden bei Raumgeschwindigkeit 100 und 20°C Eintrittstemperatur des Frischgases in den Ofen 2,8 % der Ofenlänge für die Aufheizung benötigt. Mit zunehmender Raumgeschwindigkeit steigt dieser Anteil proportional der Raumgeschwindigkeit. Die Aufheizung des Gases außerhalb des Ofens ist also um so mehr notwendig, je höhere Raumgeschwindigkeiten man anwendet, da sonst ein zu großer Prozentsatz des Ofenraumes für die Synthese verloren geht. Eine teilweise Aufheizung des Gases außerhalb des Ofens und die restliche Erwärmung auf Synthesetemperatur im Ofen ist nicht zweckmäßig, da, wie nebenstehende Kurve zeigt, gerade die letzten paar Grad der Aufheizung infolge des immer kleiner werdenden Temperatur-

+) Merkel: "Die Grundlagen der Wärmeübertragung". Dresden und Leipzig, 1927. Verlag Steinkopff.

gefälles zwischen Synthesegas und Kontaktrohrwand relativ viel Heizfläche benötigen. So braucht man für die Aufheizung von 0° bis 199° C nur doppelt so viel Heizfläche als von 180° auf 199° C. Zusammenfassend kann man sagen, daß man bei Raumgeschwindigkeiten über 100 besser eine Aufheizung außerhalb des Syntheseofens vornimmt.

VI. Zusammenfassung der wärmetechnischen Untersuchung

- 1) Röhrenofen und Plattenofen sind wärmetechnisch grundsätzlich gleichwertig unter der Voraussetzung, daß sich Rohrdurchmesser zu Plattenabstand wie 1,4 : 1 verhält und der Wärmetransport von der Kühlwand an die verdampfende Flüssigkeit in beiden Fällen gleich gut ist.
- 2) Die Öfen sind wärmetechnisch um so günstiger je kleiner der Kontaktrohrdurchmesser bzw. der Plattenabstand ist. Die untere Grenze ist durch die Möglichkeit des Füllens und durch konstruktionswirtschaftliche Gesichtspunkte bestimmt. Für Kontaktrohre ist 15 mm Durchmesser, für Plattenöfen 8 mm Plattenabstand bei 2 mm Kontaktkorn der kleinste ausführbare Wert.
- 3) Günstig für den Wärmetransport aus der Kontaktschicht und dem Temperatursgleich in der Kontaktschicht ist hohe lineare Strömungsgeschwindigkeit. Man soll deshalb hohe Öfen bauen und hohe Raumgeschwindigkeiten anwenden. Die Ofenhöhe 10 m und die Raumgeschwindigkeit 300 sind die z.Zt. vertretbaren Höchstwerte.
- 4) Verdampfung von Flüssigkeit innerhalb der Kontaktschicht ist wärmetechnisch günstig.

- 5) Die Synthese unter Druck bietet wärmetechnisch keine Vorteile.
- 6) Die Aufheizung des Synthesegases auf Synthesetemperatur wird bei den empfohlenen hohen Öfen und den hohen Raumschwindigkeiten zweckmäßig aus dem Ofen herausgelegt.

190000307

Produkte die bei der vollständigen Umsetzung von

$0,319 \text{ m}^3 \text{ CO} + 0,681 \text{ m}^3 \text{ H}_2 = 1 \text{ m}^3 (\text{CO} + \text{H}_2)$ zu C_7H_{16} , CH_4 , CO_2 und H_2O entstehen.

