

beim Versuch am 22.2.1939 mit Kontakt 4194 (Co-ThO₂-HgO auf Kanalgur) die Kontraktion gemessen zu 54.8%, und der Methangehalt des Endgases durch Analyse bestimmt zu 9.1%. Nach dem Diagramm müssten die Ausbeute 106 g/m³ CO + 2 H₂ betragen, gefunden wurden 101.3 g/m³ Idealgas. Die Differenz dürfte das im Kontakt festgehaltene Paraffin sein.

Um den Methangehalt des Endgases schneller als durch normale Gasanalyse zu erhalten, wurde dazu übergegangen die Dichte des Gases und daraus den Methangehalt zu bestimmen. Dies wurde durch möglich, daß das Synthesegas in sehr gleichmässiger Zusammensetzung zur Verfügung steht. Die Umrechnung der Dichte in CH₄-Gehalt des Abgases geschieht auf graphischem Wege mittels einer empirisch festgestellten Kurve (nebenstehend) Es hat sich herausgestellt, dass zur genauen Beurteilung und Überwachung der einzelnen Versuche die Aufstellung von Stoffbilanzen unerlässlich ist. Daher wurden für jeden Ofen täglich genaue Bilanzen gerechnet (z.B. beiliegende Bilanz für Ofen 3 vom 27.1.1939).

Die Unterbilanz bei Kohlenstoff und Wasserstoff entspricht dem Gasol, das bei der Bilanz nicht erfasst wird, sowie dem vom Kontakt festgehaltenen Paraffin.

Versuchsergebnisse

a) Produkte

Die erhaltenen Produkte haben bei guten Co-ThO₂-Kontakten folgende Zusammensetzung:

	drucklos	5 - 20 atü
Siedebeginn	35°C	35°C
bis 100°C siedend %	30	28
" 200°C " %	60	44
" 300°C " %	85	70
spez. Gewicht bis 200°C	0.695	0.69
Alkohole im Produkt %	Spuren	Spuren
" " Reaktionswasser % ca.	1.0	3 - 7
Oktanzahl der Fraktion:		
bis 135°C) C.F.R.	50 - 55	30 - 35
" 190°C) Research Methode	40 - 47	25 - 30

Bei der Abscheidung der Produkte tritt gleichzeitig eine Teilfraktionierung ein. Die über 150°C siedenden Anteile kondensieren durch die Kühlung allein aus, während das niedriger Siedende dampfförmig im Gas bleibt und erst durch Absorption in A-Kohle gewonnen werden kann.

Mit steigendem Druck entstehen mehr sauerstoffhaltige Produkte, deren grösster Teil im Reaktionswasser gefunden wird. Im flüssigen Primärprodukt konnten nie mehr als Spuren sauerstoffhaltiger Verbindungen festgestellt werden.

Druck begünstigt die Bildung von Paraffin. Z.B. brachte ein spezieller Kontakt (Ko. 30) bei drucklosem Betrieb 8% Paraffinanteile im Produkt, während bei 12 atü 50% des Gesamtproduktes aus Paraffin bestanden. Auf die Art des Paraffins hat der Druck offenbar keinen Einfluss. Das mit Co-ThO_2 -Katalysatoren erhaltene Paraffin ist in siedendem Xylol ohne Rückstand löslich und schmilzt zu etwa 75°C bis 85°C . Die höher molekularen Anteile schmelzen bei etwa 120°C .

Bei höherer linearer Geschwindigkeit entsteht weniger Paraffin als bei der normalen Fahrweise (siehe Seite 58).

b) Reduktion der Katalysatoren

Die ersten Ende 1937 aufgenommenen Versuche ergaben, dass man durch Reduktion bei $280 - 300^{\circ}\text{C}$ sehr aktive Kontakte erhalten kann. Es wurde daher zunächst bei solchen Temperaturen gearbeitet. Dabei erforderte aber die Reduktion verhältnismässig lange Zeit (3 - 4 Tage), was hauptsächlich deshalb als unvorteilhaft empfunden wurde, weil im Synthesofen selbst reduziert wurde. Die Versuche zeigten weiter, dass die Reduktion bei höherer Temperatur weniger aktive Kontakte lieferte, was auf die lange Kontaktschicht (1 - 2 m) und somit auf die lange Einwirkung hoher Temperatur zurückgeführt wurde. Um nun die Zeit, in der die Katalysatoren hoher Temperatur ausgesetzt sind, weiter zu verkürzen, muss-

te die Reduktion ausserhalb des Synthesofens vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke wurde der auf Seite 39 beschriebene Reduktionsapparat entwickelt. Es hat sich bei den Versuchen ergeben, daß die Reduktion am besten gelingt, wenn man in Schichten von nur 10 - 30 cm Höhe, bei etwa 400°C und mit grossem Wasserstoffüberschuß arbeitet. Die notwendigen Reduktionszeiten schwanken dann je nach Schichtdicke zwischen 20 und 60 Minuten.

Die Versuche waren sehr langwierig, weil die Wirksamkeit eines Katalysators nur durch einen Syntheserversuch festgestellt werden kann. Der Reduktionsgrad ist nicht im Stande, irgend einen Anhaltspunkt für die Aktivität des Kontaktes zu geben. Es hatten z.B. 2 Kontakte gleicher Herstellung, von denen der eine bei 400°C 40 Minuten und der andere bei 300°C 3 Tage reduziert worden war, verschiedene Reaktionsgrade (50 bzw. 20% des vorhandenen Kobalts lagen als Metall vor), jedoch vollkommen gleiche Aktivität.

Bei zinkoxydhaltigen Kontakten darf die Reduktionstemperatur nicht über 300°C gewählt werden, weil sonst die Aktivität stark leidet.

e) Gasreinigung- und Gasvergleichsversuche

Es ist bekannt, dass ein Wassergas, das aus Braunkohlen erzeugt ist, für die Benzinsynthese weniger geeignet sein kann als ein Kokswassergas. Diese Tatsache wurde durch unsere Versuche bestätigt. Das Braunkohlengas unserer kleinen Synthesegas-Versuchsanlage brachte bei unseren anfänglichen Versuchen durchschnittlich um 15% niedrigere Ausbeuten als das Koksgas, trotzdem gasanalytisch keinerlei Unterschied zwischen beiden Gasen festgestellt werden konnte. Es ergab sich dann weiter, daß auch die Art der Entschwefelung des Braunkohlengases einen Einfluss auf seine Brauchbarkeit für die Benzinsynthese hat. Ein mittels alkalisierter Eisenoxydrasse bei 300°C entschwefeltes Braunkohlengas war trotz grösserer Schwefelreinheit um 12% schlechter als das

gleiche Rohgas, das bei 400° - 450° C mit Zinkoxyd gereinigt war, z.
B. Kontakt 3440 (Co-ThO₂ auf Kieselgur):

	Kokegas	Braunkohlengas mit ZnO bei 400° C entschweif.	Braunkohlengas mit aktivierter Eisenoxydmasse b. 300° C entschweif.
Anorg. S. mg/m ³	1	1	0.0
org. S mg/m ³	3	3	1
Ausbeute g/m ³ CO + H ₂	95	81	69

Aus diesen Vergleichsversuchen geht hervor, dass die Braun-
kohlengase ausser Schwefelverbindungen noch andere für die Synthese
schädliche Substanzen enthalten können, die offenbar durch die bei
der Entschwefelung durch Zinkoxyd angewandten höheren Temperaturen
teilweise zerstört werden. Um diese Substanzen völlig zu zerstören,
wurde das Gas nach der Schwefelreinigung auf Temperaturen von 1 000 -
1 100° C erhitzt und dann über den Synthesekontakt geleitet. Dabei
ergab sich, daß das Gas durch diese Behandlung dem Kokegas völlig
gleichwertig geworden war.

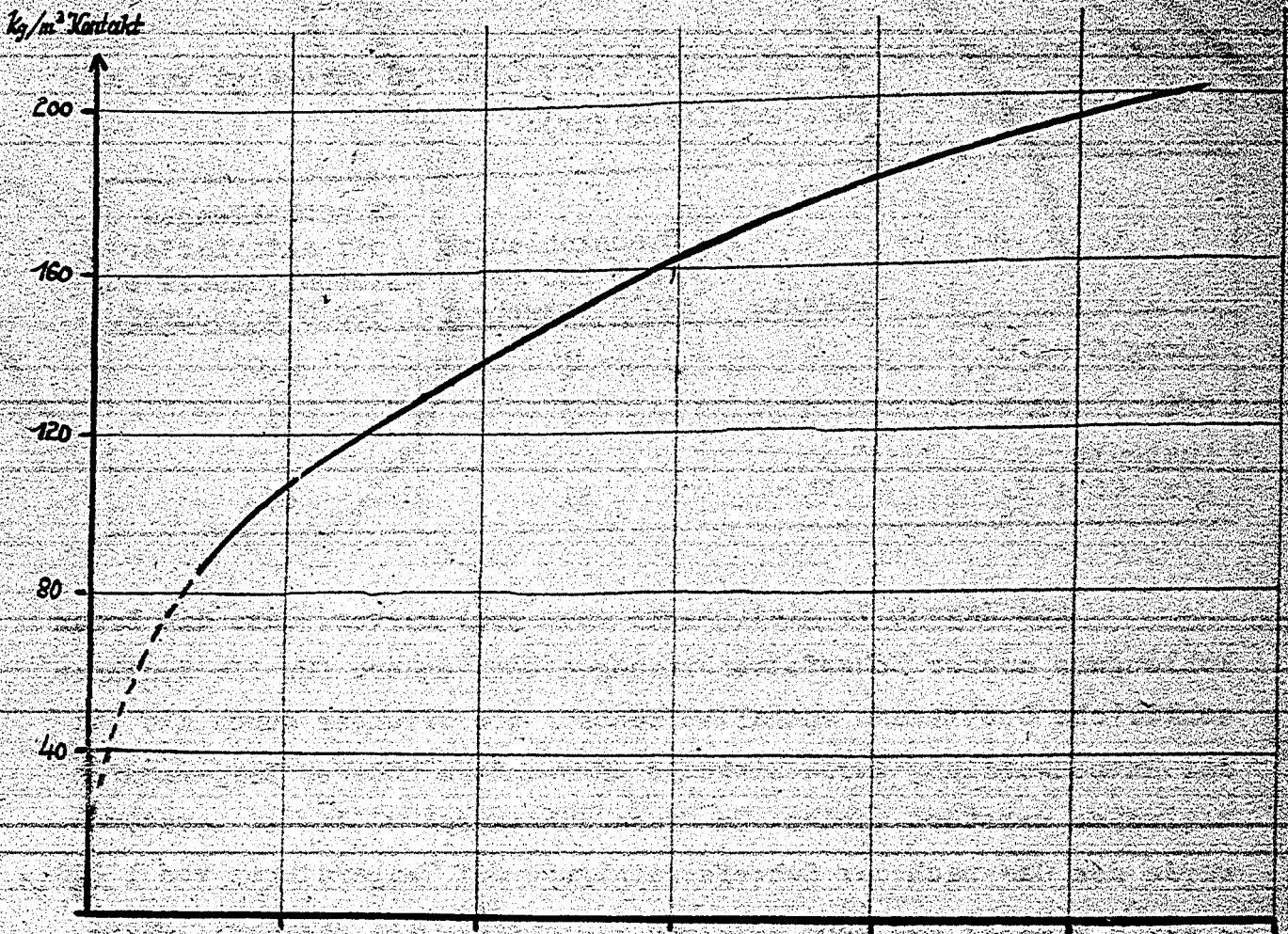
Durch aktive Kohle verschiedener Art waren die genannten
Substanzen nicht genügend wirkungsvoll zu entfernen.

Die Versuche zur Ausglühung des Gases bei 1 000 - 1 200° C
wurden auch in Grossversuchen in einem Cowper mit annähernd 1 000 m³
Stundenleistung vorgenommen. Das Ergebnis war nicht ganz so eindeutig
wie im Laborversuch. Dieser Versuch konnte leider aus Zeitmangel
nicht fortgesetzt werden; welchen Einfluss aber die unbekanntes Ver-
unreinigungen des Gases besitzen, zeigte sich, als einmal aus Repa-
raturgründen eine Mischung aus Wasserstoff und Braunkohlengas aus
anderer Quelle benutzt werden musste. Obgleich dieses Gemisch ab-
solut schwefelfrei war, wurden in der technischen Versuchsanlage
plötzlich nur noch die Hälfte der bisherigen Ausbeuten erzielt. Die-
se Erscheinung ging prompt zurück, nachdem nach einigen Tagen wieder
auf das alte Synthesegas umgestellt werden konnte.

190000268

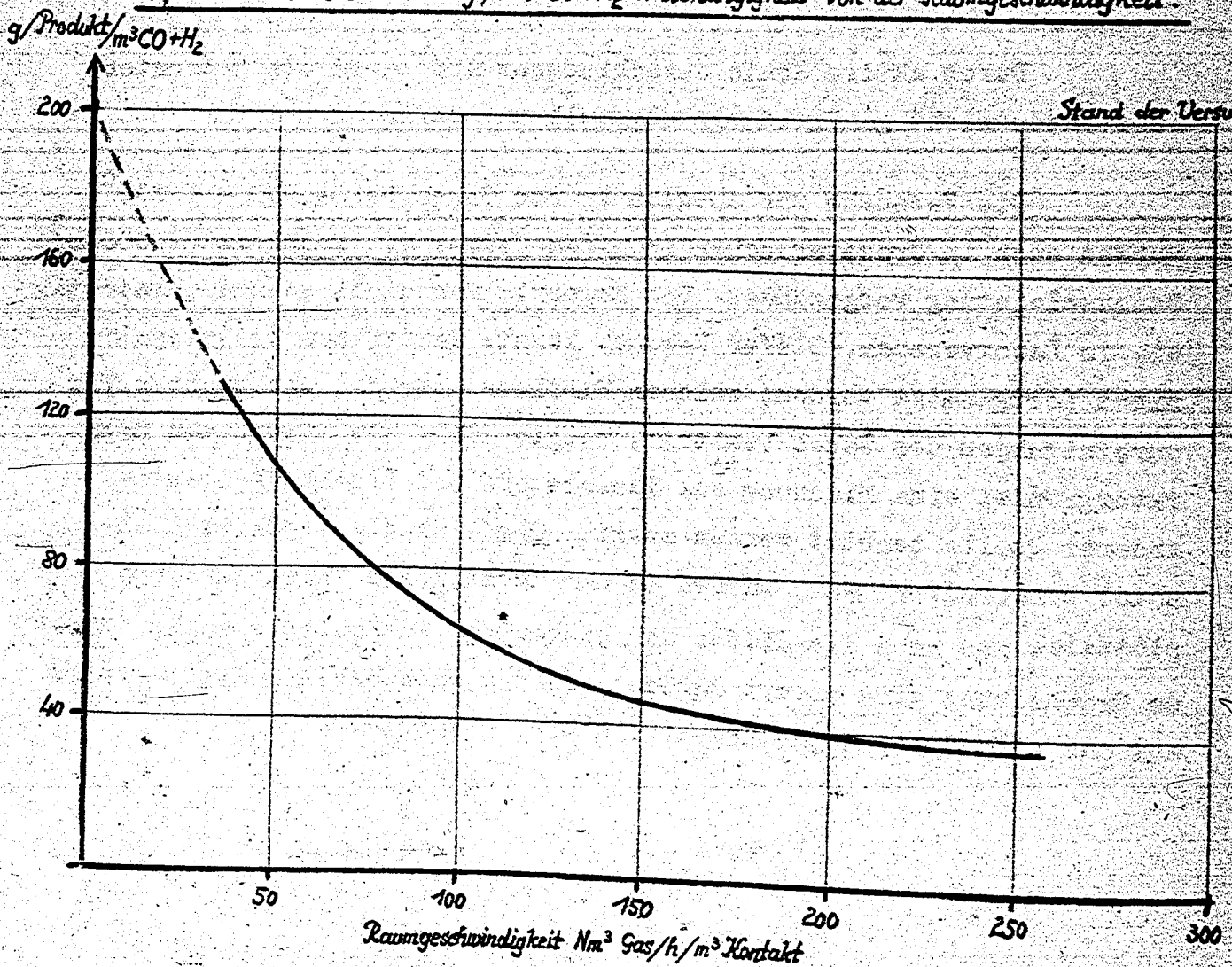
Gesamt-Ausbeute in kg/m^3 Kontakt/Tag in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit

Stand der Versuche:



Spezifische Ausbeute in g/Nm^3 $\text{CO} + \text{H}_2$ in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit

Stand der Versuche: 28



d) Belastungsversuche

Um den Einfluss der Raugeschwindigkeit (Nm^3 Synthesegas pro m^3 Kontaktraum und Stunde) auf die Ausbeute und die Ofenleistung zu studieren, wurden viele Versuche mit wechselnder Belastung gefahren. Für diese Versuche, die im Mai 1938 in Angriff genommen wurden, stand zu Anfang ein verhältnismässig wenig aktiver Co-ThO_2 -Kontakt zur Verfügung, der aber für diesen Zweck gewählt wurde, weil er in grösserer Menge und in gleichmässiger Beschaffenheit vorhanden war.

Die Versuche wurden sowohl drucklos als auch unter Druck in verschiedenen Ofen, jedoch nicht über 1.5 m Kontaktschichtlänge, durchgeführt. Als Synthesegas wurde in allen Fällen das auf Seite 53 beschriebene teilweise konvertierte Kokswassergas benutzt.

Die Ergebnisse, die aus Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen gewonnen wurden, stimmen sehr gut überein und sind in nebenstehenden Kurven zusammengefasst. Daraus ist zu ersehen, dass mit steigender Raugeschwindigkeit die spezifische Ausbeute ($\text{g/m}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2$) zwar absinkt, die Kontaktraumleistung ($\text{kg Primärprodukt/m}^3$ Kontakt und Tag) jedoch zunimmt.

Für die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit einer bestehenden Syntheseanlage ist nun aber ausser der spezifischen Ausbeute die Kontaktraumleistung sehr wesentlich. Da nun die Kontaktraumleistung mit wachsender Raugeschwindigkeit steigt, müsste es möglich sein, durch Arbeiten bei höherer Belastung mit weniger Kontaktraum für eine bestimmte Produktion auszukommen.

Es wurde daher eine Syntheseanlage in 4 Stufen gebaut und seit Ende Januar in Betrieb genommen. Die einzelnen Stufen haben Kontakträume von 120, 40, 12 und 3 ltr. Die Raugeschwindigkeit ist den einzelnen Stufen angepasst und beträgt auf den gesamten Kontaktraum berechnet 125. Die Anlage liefert jetzt drucklos

135 - 140 g Primärprodukt mit Gasol je m³ eingeführtes Idealgas bei einer Kontaktraumleistung von 320 - 340 kg/m³ Kontakt-
raum und Tag, gegenüber 180 - 230 beim bekannten Betrieb in 1 -
2 Stufen. Z.Zt. läuft der Versuch weiter, um zu erproben, wie
sich die höhere Raugeschwindigkeit und Kontaktraumleistung auf
die Lebensdauer auswirkt (siehe Schaltung des 4-Stufenversuches
Seite 54).

Belastungsversuche im 4,5 m langen Ofen mit den nach den
neuesten Erfahrungen hergestellten Co-ThO₂-MgO-Kontakten sind
z.Zt. noch im Gange. Bisher wurde gefunden, daß bei Steigerung
der Raugeschwindigkeit von 100 auf 200 die Kontaktraumleistung
auf das Doppelte steigt, während die spezifische Ausbeute prak-
tisch gleich bleibt.

a) Versuche unter Druck

Die Versuche zur Drucksynthese wurden zunächst in einem
Plattenofen (Plattenabstand 10 mm) durchgeführt. Der Ofen arbei-
tete bei drucklosem Betrieb durchaus einwandfrei und brachte mit
den damaligen verhältnismässig wenig aktiven Kontakten Ausbeuten
von durchschnittlich 70 g/m³ CO + 2 H₂, erwies sich aber als völ-
lig ungeeignet für die Drucksynthese. Schon bei 2 - 3 atü Druck
war die Wärme nicht mehr zu beherrschen, so daß die Temperaturen
durchgingen (es wurden Temperaturerhöhungen bis zu 80°C im Kon-
takt gemessen) und fast quantitativ Methan entstand. Vielleicht
ist das frühzeitige Durchgehen des Ofens auf den wohl etwas zu
grossen Plattenabstand von 10 mm zurückzuführen. Es wurde darauf-
hin versucht, die Wärmeabführung dadurch zu verbessern, daß dem
Kontakt Eisenspäne beigemischt wurden. Selbst bei einem Verhält-
nis Kontakt : Eisendrehspänen = 1 : 3 konnte der Synthesedruck
nicht über 2 - 3 atü gesteigert werden, ohne daß schädliche Über-
temperaturen im Kontakt auftraten. Daraus ist zu ersehen, daß der
Wärmetransport hauptsächlich durch das Gas und praktisch nicht
durch die Kontaktmasse erfolgt.

Die Druckversuche wurden deshalb in die Röhrenöfen verlegt. Dort wird die Reaktionswärme einwandfrei abgeführt, so daß Übertemperaturen mit den normalen Betriebselementen nicht festgestellt werden konnten. Erst bei 10 atü Druck war bei den 15 mm-Röhrenöfen verstärkte Methanbildung zu beobachten, ohne daß jedoch Übertemperaturen gemessen werden konnten. Die meisten Druckversuche wurden deshalb bei 8 atü gefahren. In dem 6-mm-Röhrenofen war die Wärmeabführung so gut, daß bei Drucken bis zu 20 atü gearbeitet werden konnte. Die Ausbeuten liegen bei Drucken bis zu 8 atü 10 - 15% höher als bei drucklosem Betrieb. Es gelang leicht 100 - 110 g/m³ CO + H₂ in einer Stufe zu erreichen bei einem Methangehalt von 8 - 10% im Restgas.

Mit steigendem Arbeitsdruck steigt auch der Anteil an Paraffin im Produkt: Bei guten Benzinkontakten wurden im drucklosen Betrieb 5 - 8% des Gesamtproduktes als Paraffin (K_p > 320°C) erhalten, während bei 8 atü bis zu 25% und bei 20 atü bis zu 35% des Anfalls aus Paraffin bestanden (siehe auch Seite 57, Rückseite).

Die Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen, die bei drucklosem Betrieb nur spurenweise auftreten, steigt ebenfalls mit dem Arbeitsdruck. Es handelt sich bei diesen Substanzen zum weitaus grössten Teil um Alkohole, hauptsächlich um Methyl- und Äthylalkohol. Diese finden sich fast ausschliesslich im Reaktionswasser. Im Primärprodukt konnten nur Spuren (unter 1%) sauerstoffhaltiger Verbindungen, hauptsächlich Alkohole, festgestellt werden. Das Reaktionswasser enthielt bei Betrieb unter 8 atü durchschnittlich 1% Methyl- und 3% Äthylalkohol; die entsprechenden Zahlen bei 20 atü sind 2 und 5%.

f) 2-Stufen-Fahrweise

Um die vorhandenen Öfen besser ausnutzen zu können, wurden nur einige wenige Versuche in 2 Stufen gefahren. Dabei wurde mit einem verhältnismässig wenig aktiven Katalysator bei drucklosem Betrieb beider Stufen eine Ausbeute von 100 g/m³ CO + 2 H₂ er-

zielt. Bei einem anderen Versuch mit besserem Kontakt, bei dem die 1. Stufe unter 5 atü Druck, die 2. Stufe drucklos betrieben wurde, betrug die Durchschnittsausbeute $137 \text{ g/m}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$. Nach den neuesten, z.Zt. noch laufenden Versuchen liefert die 1. Stufe 70 - 75% des Gesamtanfalls.

g) Einfluss des Kontaktschüttgewichts

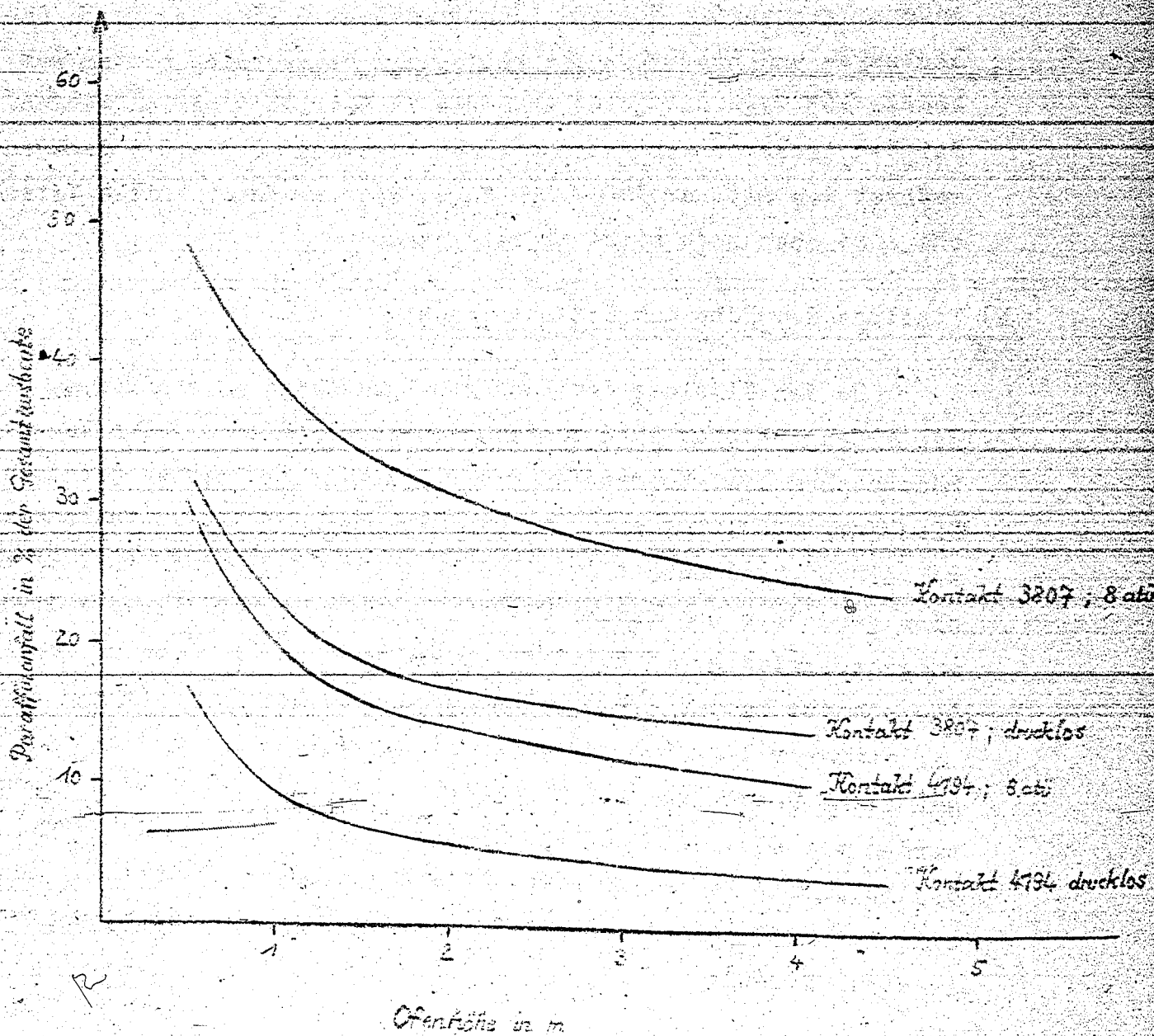
Das Schüttgewicht der Katalysatoren hat offenbar auf die Höhe der Ausbeute und die Art der Produkte keinen Einfluss, jedoch scheint die Lebensdauer dichter Kontakte grösser zu sein. Ein gepresster Kontakt mit dem Schüttgewicht 0.9 (gegenüber 0.3 bei einfach getrockneten Kontakten) war z.B. 274 Tage in Betrieb, bis er wegen des Ausbeuteabfalls abgestellt werden musste. Ein anderer gepresster Kontakt (Schüttgewicht 0.95), der durch Belastungs- und Druckversuche sehr stark beansprucht worden war, konnte 163 Tage mit guter Ausbeute in Betrieb gehalten werden. Bei den lockeren Kontakten mit Schüttgewicht 0.3 - 0.5 dagegen rechnet man mit nur 100 - 120 Tagen Betriebsdauer. Diese Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen.

h) Einfluss der Höhe der Kontaktschicht

Um den Einfluss der Kontaktschichtlänge zu studieren, wurden Anfang Oktober 1938 zu den vorhandenen Öfen mit 1 m Kontakthöhe noch 2 15mm-Röhrenöfen von 4.5 m Höhe in Betrieb genommen. Die Raumgeschwindigkeiten wurden zunächst auf den üblichen Wert von 100 m^3 Synthesegas je m^3 Kontakt und Stunde gehalten. Es war also gegenüber den kurzen Öfen (1 m Höhe) nur die lineare Strömungsgeschwindigkeit geändert. Diese war, da die Öfen gleichen Querschnitt haben, 4 - 5 mal so gross wie bei den kurzen Öfen. Ein weiterer 1-m-Ofen wurde nur zu 50 cm Höhe mit Kontakt gefüllt, und seine Ergebnisse mit zum Vergleich herangezogen. Die Versuche wurden mit einem $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -Kontakt auf Kieselgur (Nr. 4194) durchgeführt. Es zeigte sich, dass die grössere Schütthöhe günstig auf die Ausbeute einwirkt. Die Ergebnisse waren (jeweils in einer Stufe):

190000273

Paraffinanteil in % der Gesamtausbeute abhängig von der Ofenhöhe und dem Betriebsdruck



Fahrperiode von bis	Ofen Nr.	Schicht- länge m	Raun- geschwin- dig- keit	Temperatur °C	Flüssig- ausbeute g/m ³ CO+2H ₂
2.12.1938- 2. 1.1939	10	0.5	103	180-209	84
1.2.1939- 20.2.1939	7	1.0	102	180-198	88
2.12.1938- 2. 1.1939	8	4.5	102	180-211	105

Durch die grössere lineare Strömungsgeschwindigkeit wird auch die Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe zurückgedrängt. Im 1m-Ofen wurden je m³ umgesetztes CO + 2 H₂ im Durchschnitt 30 g, im 4.5 m-Ofen nur 20 g Methan erhalten.

Bei der grösseren Schichthöhe entsteht auch weniger Paraffin, wie aus nebenst. Kurve zu ersehen ist. Kontakt Nr. 4194 ist ein Benzinkontakt (Co-ThO₂MgO auf Kieselgur), während Kontakt 3807 (Co-ThO₂ auf Kieselgur) etwas zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen neigt. Diese Versuche werden z. Zt. durch einen 10 m hohen Ofen mit 15 mm Kontaktrohren noch erweitert.

1) Wälzgasversuche

Entsprechend den Versuchen mit langer Kontaktschicht, bei denen die lineare Gasgeschwindigkeit grösser ist als bei der kurzen Kontaktschicht, wurden auch Versuche mit Wälzgas ausgeführt. Es wurde dabei bei gleicher Eingangsgasmenge hinter dem Kühler ein Teil des Restgases abgezogen und nochmals über den Kontakt geleitet. Die Wälzgasmenge betrug das Vierfache der Eingangsgasmenge. Es handelt sich hierbei nicht um einen Kreislaufprozess im üblichen Sinne, bei dem die Reaktionswärme durch das Kreislaufgas abgeführt wird, sondern nur um eine Veränderung der Strömungsverhältnisse im Ofen, da ja die Ofenkonstruktion allein eine genügende Wärmeabführung gewährleistet.

Die Versuche wurden im 470-ltr. Plattenofen und im drucklosen Betrieb durchgeführt. Sie ergaben eine Erhöhung der spezifischen Ausbeute um 10%.

Wälzgasversuche in den Röhrenöfen sind z.Zt. in Vorbereitung.

k) Versuche in engsten Kontaktrohren (Grenzschichtofen)

Der 6-mm-Röhrenofen gleicht in allen Einzelheiten den anderen Röhrenöfen und unterscheidet sich nur durch die geringeren Rohrdurchmesser und die Art der Kontaktfüllung. In den 15-mm-Röhrenöfen liegen die Kontaktteilchen (3-mm-Pillen oder unregelmäßig geformte Körner) regellos in den Kontaktrohren, während im 6-mm-Rohr Kontaktpillen von 5 mm Durchmesser aufeinanderstehen (siehe auch Seite 69 Bild). Das Gas strömt also durch den nur wenige Zehntel Millimeter weiten Ringquerschnitt zwischen Kontaktpille und Rohrwand. Da die Reaktionswärme also nur über einen sehr kurzen Weg transportiert werden muss, konnte von diesem Ofen eine besonders gute Wärmeabführung und nahezu völlige Temperaturgleichheit im Kontaktraum erwartet werden. Diese Erwartungen wurden durch die Versuche vollkommen bestätigt. Der Ofen konnte bei sehr hohen Belastungen und Drucken bis zu 25 atü einwandfrei betrieben werden, ohne daß verstärkte Methanbildung auftrat, was bei den 15 mm-Röhren schon bei 8 - 10 atü Druck der Fall war.

Die Ergebnisse der in diesem Ofen durchgeführten Versuche sind bereits unter "Belastungsversuche" und "Synthesversuche unter Druck" beschrieben.

l) Versuche im liegenden Röhrenofen

Im Laboratorium wurde bei den Aluminium-Blocköfen nach Fischer festgestellt, daß u.U. die Ausbeuten bei liegendem Kontaktrohr besser sind als bei stehenden. Es wurde daher ein Versuchsofen mit waagerechten Kontaktrohren mit 3 ltr. Kontakt gebaut.

Dieser Ofen unterscheidet sich, abgesehen von der Richtung des Gasstromes, in keiner Weise von den anderen aufrecht stehenden Öfen gleicher Grösse.

Eine Verbesserung der Ausbeute gegenüber den senkrechten Öfen konnte zwar nicht festgestellt werden, doch konnte der Ofen bei Drucken bis zu 14 atü betrieben werden, ohne daß schädliche Überhitzung des Kontaktes, d.h. verstärkte Methanbildung, beobachtet wurde, was bei den stehenden Öfen gleicher Bauart schon bei 8 - 10 atü eintrat.

Besonders günstig scheint sich die liegende Bauart auf die Lebensdauer der Kontakte auszuwirken. Ein Kontakt, dessen Syntheseprodukt zu 65% aus Paraffin besteht, ist jetzt schon seit 135 Tagen mit gleichbleibender Ausbeute zwischen 85 - 90 $\frac{\text{g}}{\text{m}^3} \text{CO} + 2 \text{H}_2$ in Betrieb, ohne dass er jemals wiederbelebt wurde. Ein Abklingen des Kontaktes ist noch nicht zu bemerken. Diese Erscheinung wird darauf zurückgeführt, daß beim aufrechtstehenden Ofen die gebildeten hochsiedenden Kohlenwasserstoffe durch die ganze Kontaktschicht wandern müssen, während sie beim liegenden Ofen nur die kurze Strecke bis zur Rohrwand durch den Kontakt und dann längs der Wand abfließen. Das Abfließen kann beobachtet werden, und tatsächlich bildet sich in den liegenden Röhren unten gewissermaßen ein kleiner Paraffinbach, der abläuft.

n) Paraffinsynthese

Es wurden Versuche angestellt, mit den üblichen Co-ThO₂-Katalysatoren sowie auch mit hier entwickelten Spezialkontakten Paraffin zu erzeugen. Es hat sich dabei herausgestellt, daß man zur Synthese von Paraffin zweckmässig unter Druck (5 - 15 atü) und mit grosser Dichte des Kontaktes arbeitet.

Mit den üblichen Co-ThO₂-Katalysatoren wurden bis zu 70% Paraffinanteile im Gasprodukt erzielt. Die spezifischen Ausbeuten lagen zwischen 80 - 100 $\frac{\text{g}}{\text{m}^3} \text{CO} + 2 \text{H}_2$.

Der Kontakt W.K. 5b (Co - ZnO - Spezialkontakt) lieferte bis zu 90% Paraffinanteile. Das hiermit erzeug-

te Paraffin ist wesentlich härter als das mit Co-ThO₂-Katalysatoren erhaltene; es wird daran gearbeitet, das Paraffin mit niedrigerem Schmelzpunkt anfallen zu lassen.

	Co-ThO ₂ - Kontakt Nr. 3440 ⁺		Co-ZnO - Kontakt Nr. WK 52	
	%	Schmpkt.	%	Schmpkt.
Benzol-lösliche Fraktion	88.2	75°C	69.3	83°C
Toluol-lösliche Fraktion	8.6	91°C	11.4	100°C
Xylol-lösliche Fraktion	3.2	106°C	14.2	107°C
Xylol-unlösliche Fraktion	-	-	5.0	120°C
Gesamtdurchschnitt	100.0	ca. 80°C	100.0	101°C

Laufende Arbeiten und Versuchsprogramm

Die beiden Plattenöfen wurden inzwischen stillgelegt, weil hier neue Erkenntnisse nicht mehr erwartet werden können.

Folgende Versuche sind in Arbeit oder für die nächste Zeit vorgesehen:

Synthese in 4 Stufen. Dabei wird erprobt, wie sich die höhere Raumgeschwindigkeit auf die Lebensdauer des Kontaktes auswirkt.

Versuche mit verschiedener Höhe der Kontaktschicht. Diese Versuche werden mit einem 10 m langen Ofen erweitert. Außerdem sind weitere Belastungsversuche mit langer Kontaktschicht vorgesehen.

Versuche zur Paraffinsynthese werden mit Spezialkontakten fortgesetzt.

Im Etagenofen soll studiert werden, wie sich die Reaktion auf den Kontaktraum verteilt.

190000278

Bezeichnungen, die bei der wärmetechnischen
Berechnung benutzt werden.

d	= Durchmesser	m
d_k	= Kontaktkorndurchmesser	m
l	= Länge	m
r_0	= Radius des Kontaktrohres	m
s_0	= Halbe Kontaktschichtdicke	m
w	= Geschwindigkeit	m/sek.
γ	= Spezifisches Gewicht	kg/m ³
t	= Temperatur	°C
Δt	= Temperaturgefälle in der Kontaktschicht	°C
T	= Temperatur	°C
η	= Zähigkeit	kg sek/m ²
$\nu = \frac{\eta \cdot g}{\gamma}$	= Kinematische Zähigkeit	m ² /sek.
g	= Erdbeschleunigung	m/sek. ²
λ	= Wärmeleitfähigkeit	Kcal/mh °C
α	= Wärmeübergangszahl	Kcal/m ² h °C
K	= Wärmedurchgangszahl	Kcal/m ² h °C
Q	= Wärmemenge je m ³ und Stunde	Kcal/m ³ h
Q_g	= Gasmenge	m ³ /h
V_k	= Kontaktraum	m ³
β	= Spezifische Ausbeute in g/m ³ CO + 2 H ₂ im Eingangsgas	g/m ³ CO + 2H ₂
γ	= Umsatzausbeute in g/m ³ umgesetztes CO + 2 H ₂	g/m ³ CO + 2H ₂
v	= Raumschwindigkeit m ³ Synthesegas je m ³ Kontaktraum und Stunde	m ³ /m ³ h
$\eta = \frac{\gamma}{2000}$	= Wirkungsgrad der Synthese	%
L	= Kontaktraumleistung in kg Produkt pro m ³ Kontakt und Tag	kg/m ³ , Tag
$Re = \frac{w \cdot d}{\nu}$	= Reynold'sche Zahl	

Als Normalzustand für das Synthesegas wurde
0° und 760 mm Hg gewählt.

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.

t

= Temperatur in °C.

λ

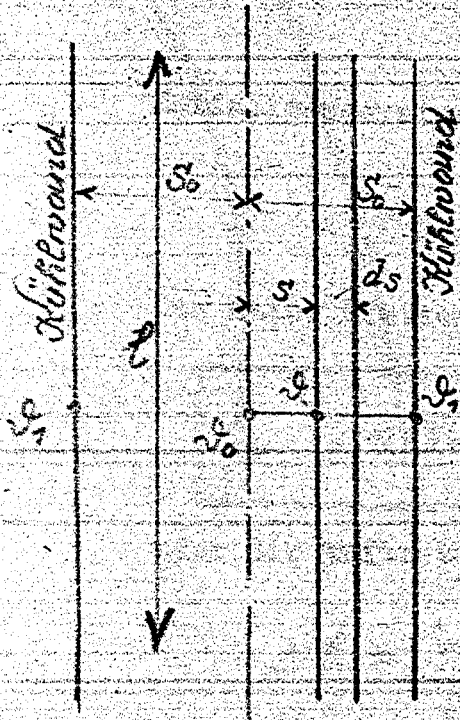
= Wärmeleitzahl in kal/mh °C. (Es ist eine mittlere Wärmeleitzahl einzusetzen, welche die Wärmeleitung im Kontakt und im Gas berücksichtigt).

Q

= Bei der Reaktion erzeugte Wärme in kal/m³ 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:

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

Schnitt durch eine
Kontakttasche

Die Wärme, die aus dem Volumenelement abströmt:

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

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

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

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

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

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

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

für $s = s_0, s = s_2$

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

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

Maximaltemperatur für $s = 0$

$$s_0 = \sqrt{2 \cdot \frac{\pi}{\lambda} \cdot (r_0^2 - r_0^2)} \quad (11)$$

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.

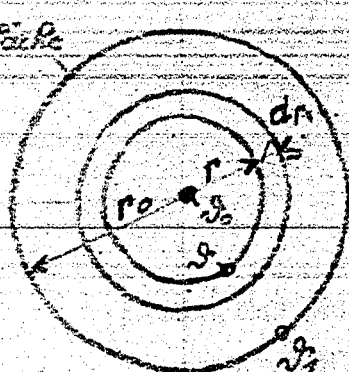
Die in einem Volumenelement erzeugte Wärme ist:

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

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

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

und die Wärme, die aus dem Volumenelement abströmt:



Schnitt durch ein Kontaktrohr

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

Die im Volumenelement erzeugte Wärme ist dann:

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

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

oder in Gleichung 14 eingesetzt:

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

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

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

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

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

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

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

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

Die Temperatur an einer Stelle mit dem Radius r wird dann

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

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

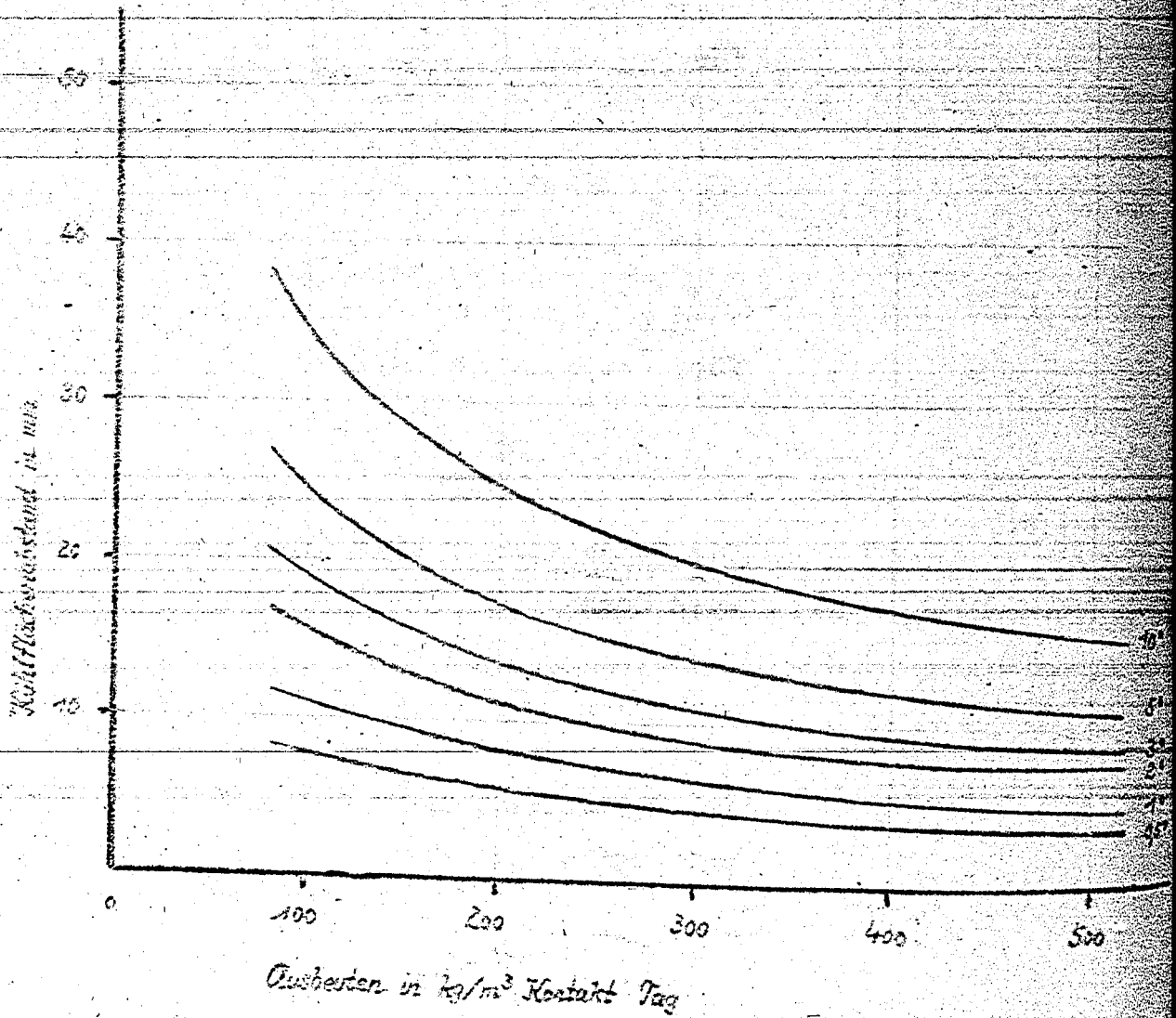
$$\vartheta_{\max} = \vartheta_0 = \vartheta_1 + \frac{q}{4\pi} \cdot r_0^2 \quad (26)$$

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

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

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:

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

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.

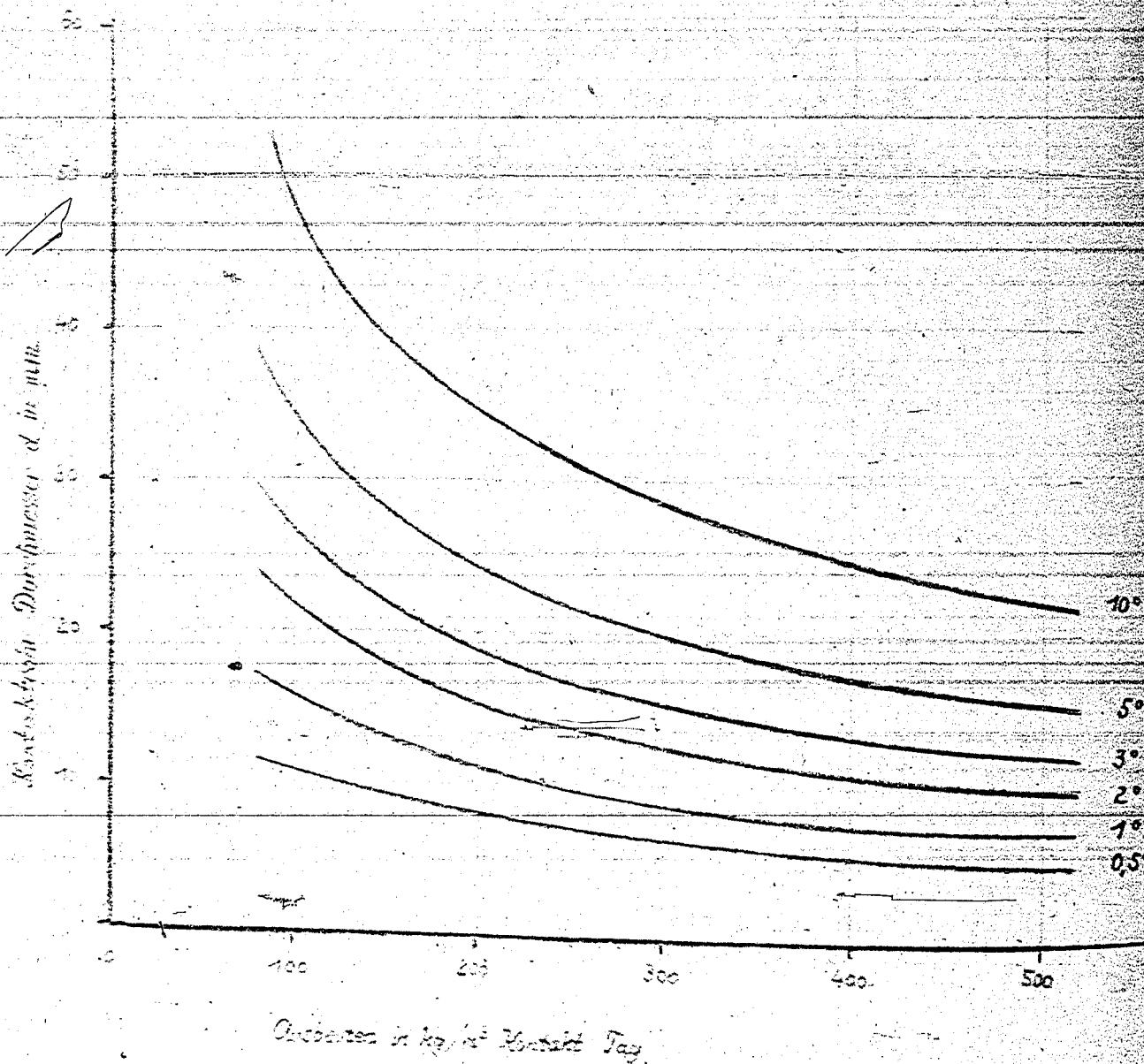
Für die Berechnungen wurden folgende Annahmen zu Grunde gelegt:

- 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:

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

Kontaktrohr-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.



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 $0,2 \text{ Kcal/mh } ^\circ\text{C}$.

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

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

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

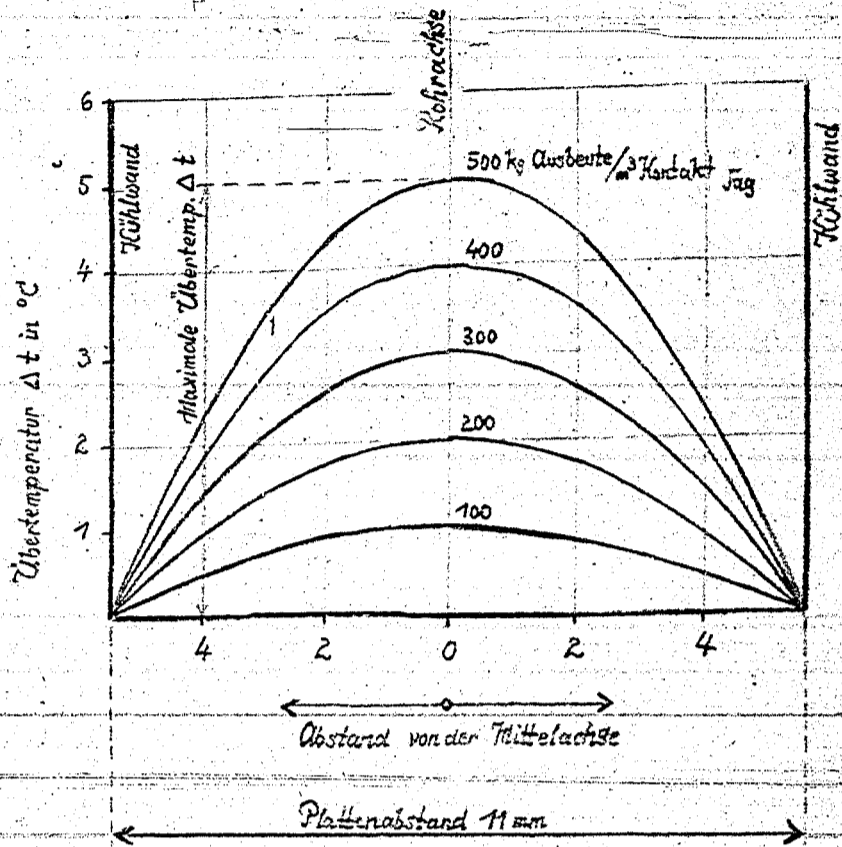
$$\begin{aligned} \text{Kontakt-Gas-Gemisch} &= 0,579 \cdot 0,27 + 0,271 \cdot 0,11 + 0,15 \cdot 0,10 \\ &= 0,20 \text{ Kcal/mh } ^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

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.

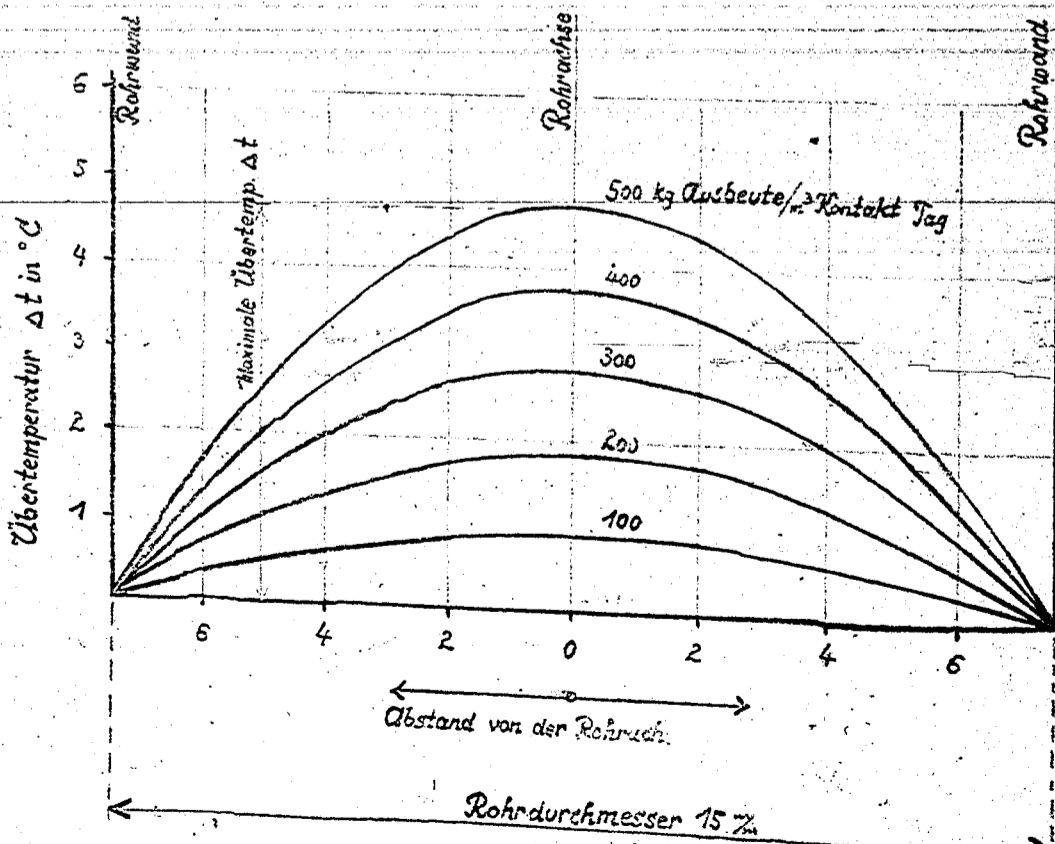
+) Hengst: "Die Wärmeleitfähigkeit pulverförmiger Wärmeisolierstoffe bei hohem Gasdruck". Dissertation Techn. Hochschule München, 1934.

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.

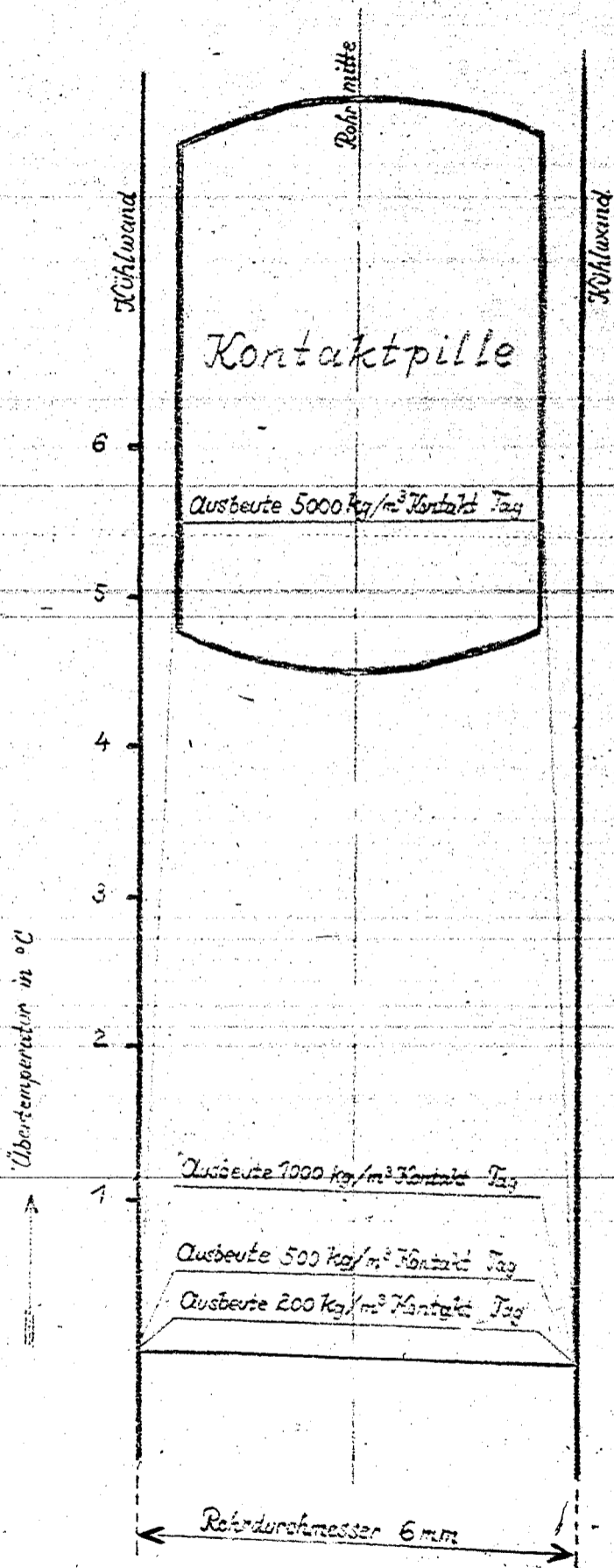
Zu d) Die in die Rechnung eingesetzten Wärmeleit Zahlen stammen von Versuchen mit ruhendem Gas. Da die Gasgeschwindigkeit in Syntheseöfen, wie im folgenden noch gezeigt wird, so niedrig ist, daß die Strömung im laminaren Gebiet verläuft, können die Werte für ruhendes Gas der Rechnung zu Grunde gelegt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

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

λ Synthesegas = 0,096



190600290

Rohr-
kontakt-

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



Kontakt-
Pille



Synthesegas

Schnitt durch die Rohre eines Grenzschichtofens

Oh-
akt-

II. Mittel zur Verringerung des Temperaturunterschiedes
in der Kontaktschicht

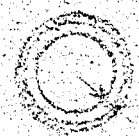
1) Verringerung der Kontaktraumbreite bzw. des Kontakt-
rohrdurchmessers.

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)

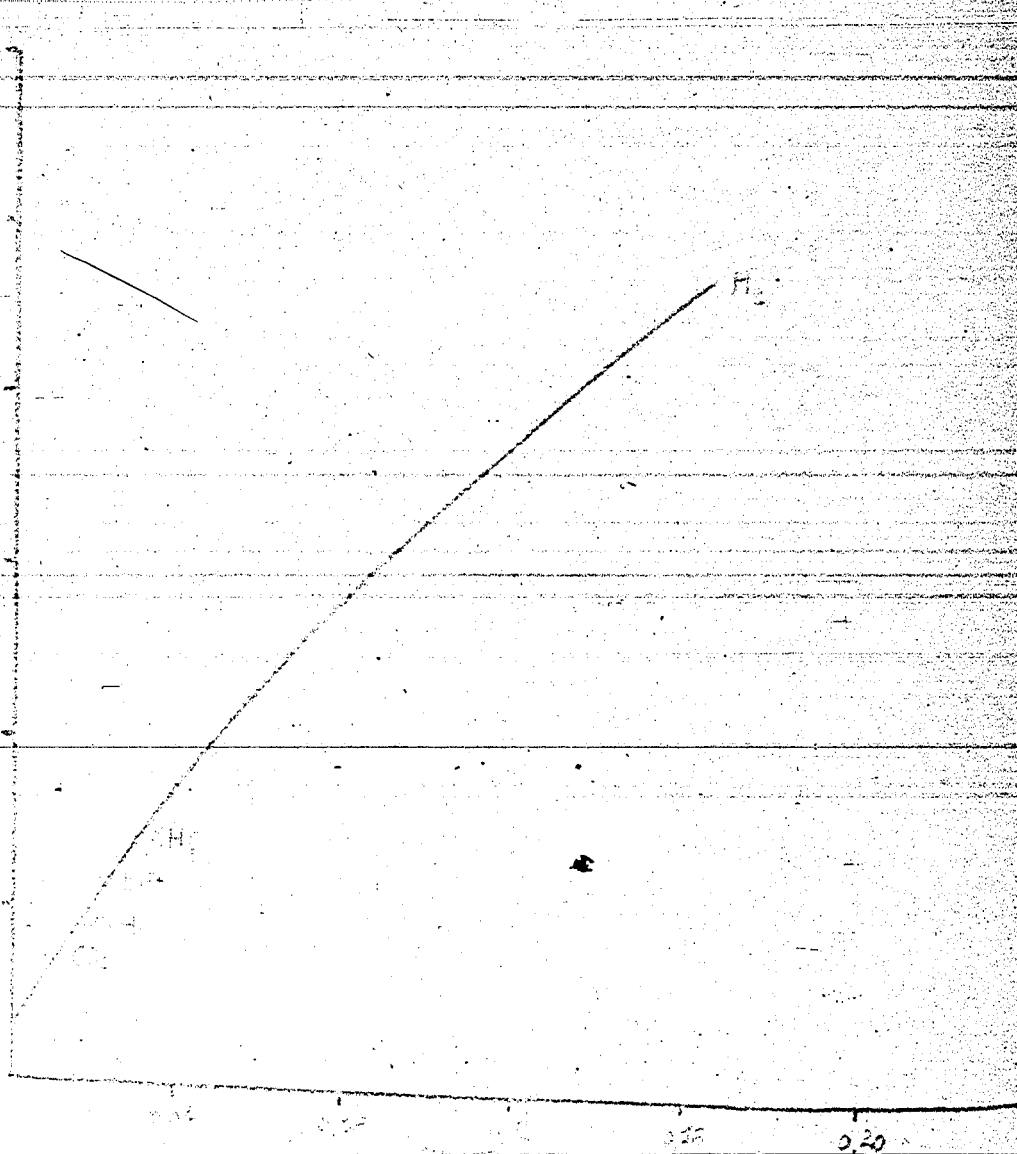
Synthesegas



Schnitt durch die Rohre eines Grenzschichtofens

190000291

Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des Füllgases auf das Wärmeleitvermögen.



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 Kugelhäufwerkes mit Eisenkugeln nach Versuchen von Kling⁺). Die Wärmeleitzahl des Kugelhäufwerkes, 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 1,38 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 Kugelhäufwerkes", 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 m^3 Synthesegas werden $0,33\text{ Kcal}$ benötigt. Die Temperatursteigerung bei einer Raumeschwindigkeit von 100 und bei einer Kontaktraumleistung von $200\text{ kg Produkt/m}^3$ 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.

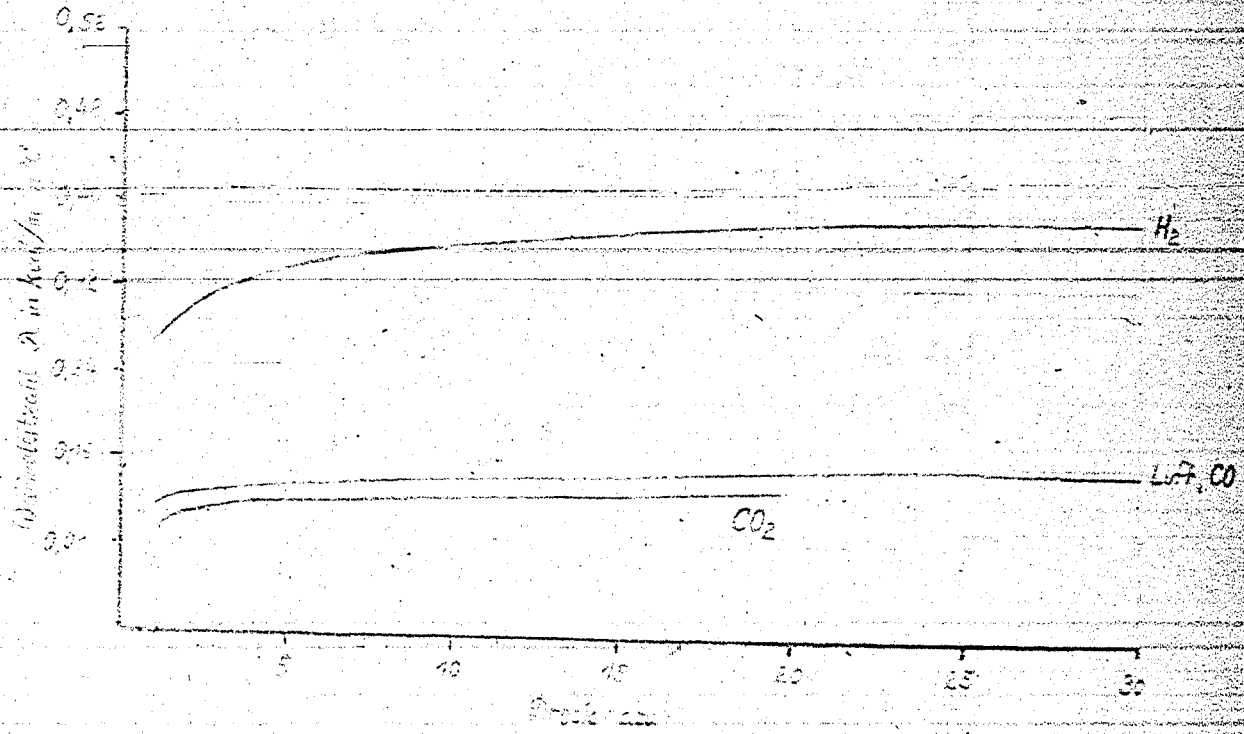
Diesen Weg der starken Gasumwälzung hat Michael bei seinem Verfahren beschrritten.

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.

Wärmeleitfähigkeit von Diatomitmehl 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 berieselnd, 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

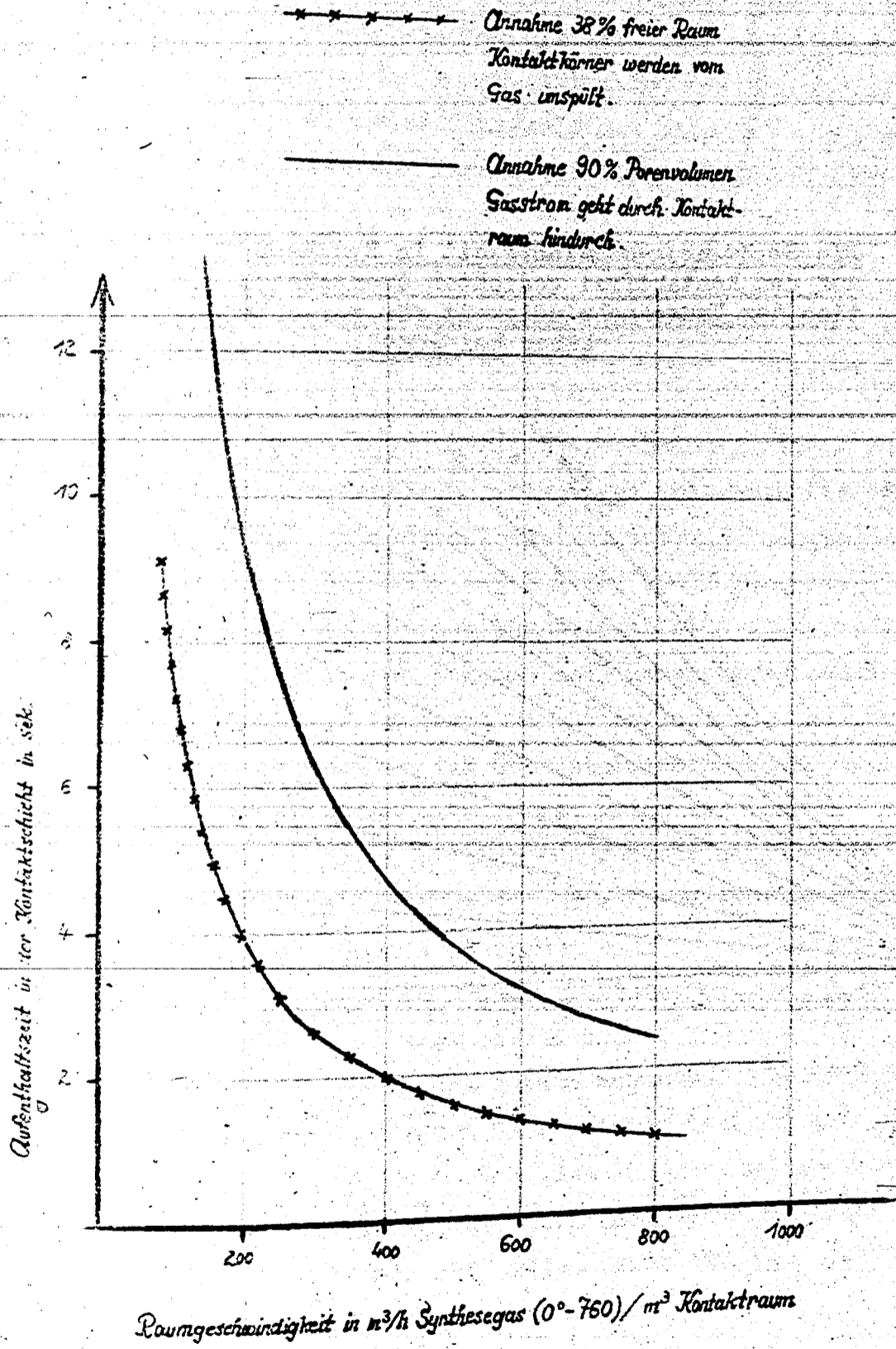
Versuche von Hengst (Siehe Anmerkung auf Seite 67) zeigen, daß bei Wasserstoff, Luft und Kohlensäure mit Diatommehl durch Erhöhung des Druckes von 1 ata auf 10 ata nur eine Verbesserung des Wärmeleitvermögens um etwa 28% eintritt (Siehe nebenstehende Kurve). Die weitere Steigerung des Druckes auf 30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

Luft
Druck.

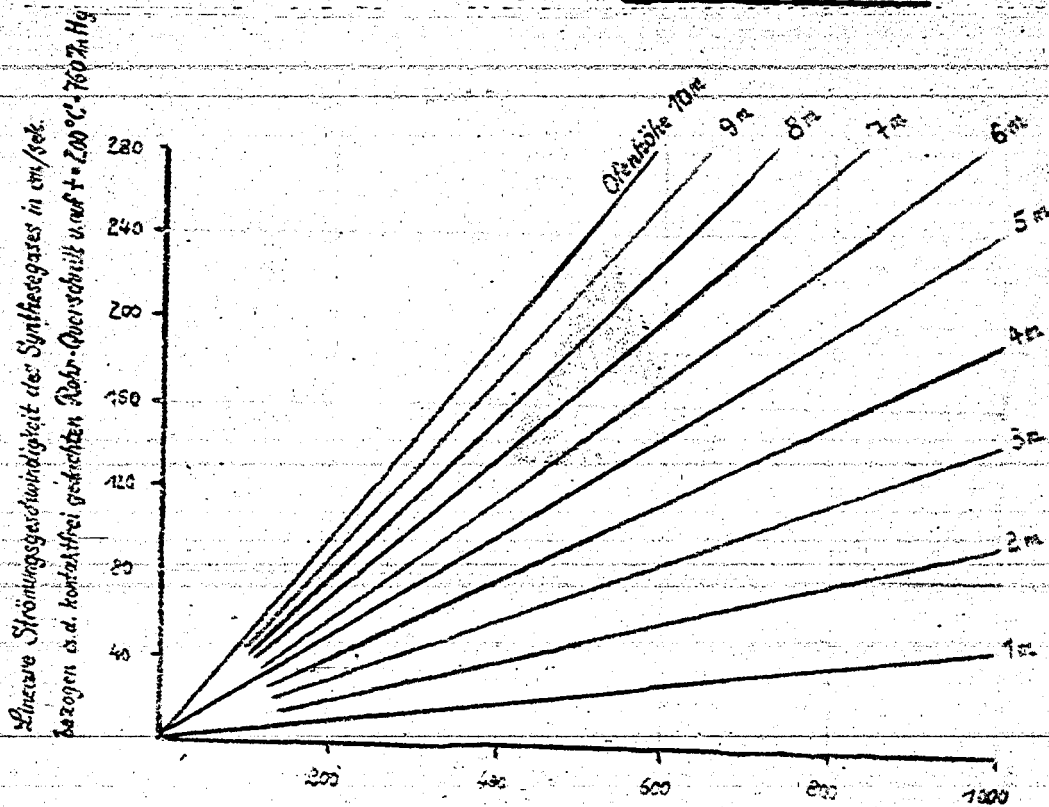
Luft, CO

30

Aufenthaltszeit des Synthesegases im Syntheseeofen bei 200°C.



Die Strömungsgeschwindigkeit im Synthesofen bezogen auf den kontaktfrei gedachten Querschnitt als Funktion der Raumgeschwindigkeit für verschiedene Ofenhöhen bei 200°C.



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

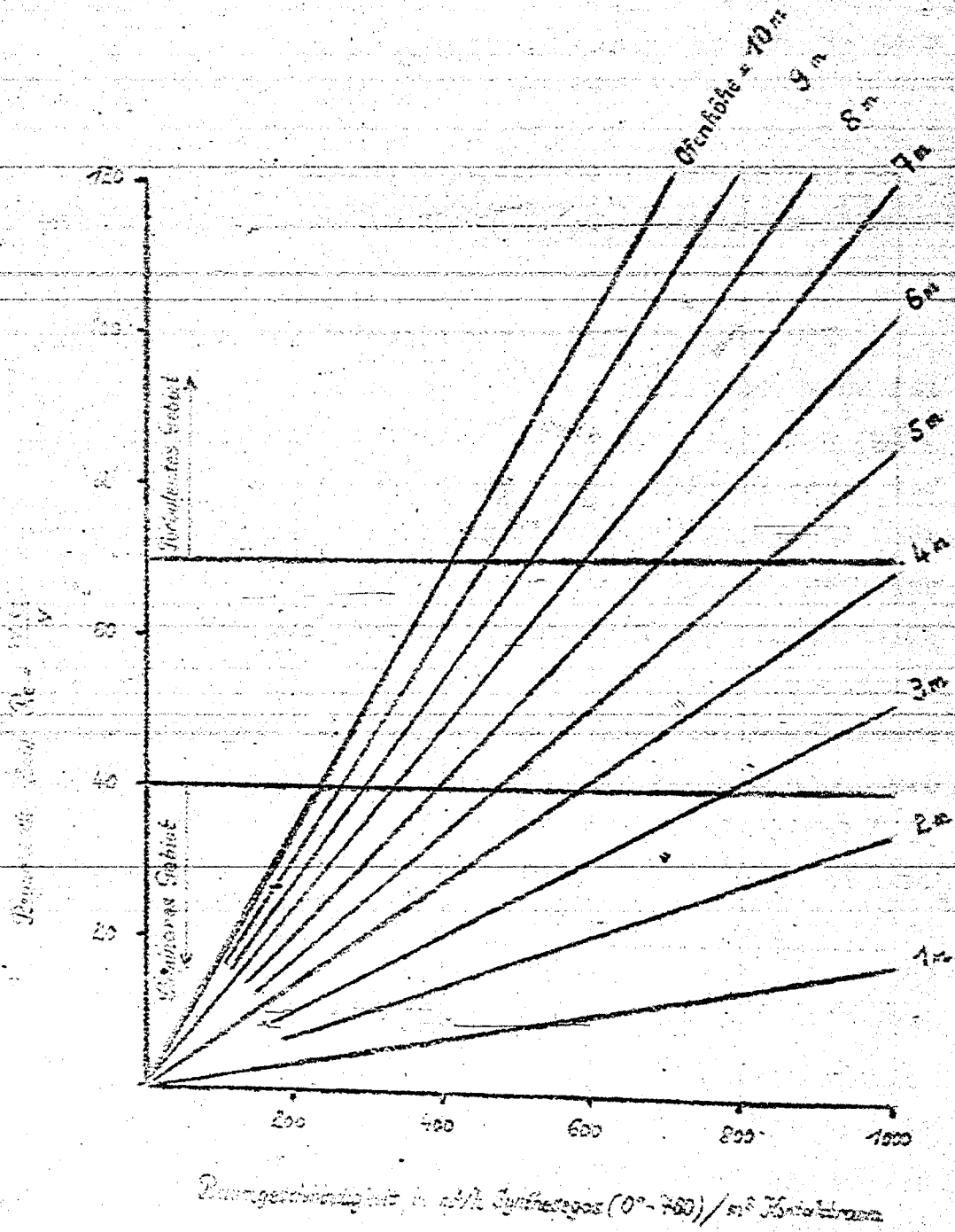
Wärmeleitverhältnisse nicht erwartet werden kann, umso weniger, als bei Druckbetrieb die Gefahr besteht, daß sich die Zone, in der sich die Reaktion abspielt, gegenüber drucklosem Betrieb verkleinert, und die abzuführenden Wärmemengen dann in diesem Teil des Reaktionsraumes erheblich größer werden als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

Eine Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit bei Druck ist auch in jenem Teil des Synthesofens 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 Synthesöfen ist außerordentlich gering (vgl. nebenstehende Kurve). Sie beträgt z.B. für drucklosen Betrieb und Raugeschwindigkeit 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 Raugeschwindigkeit 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 Raugeschwindigkeit 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 Raugeschwindigkeit 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 Rammler 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

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

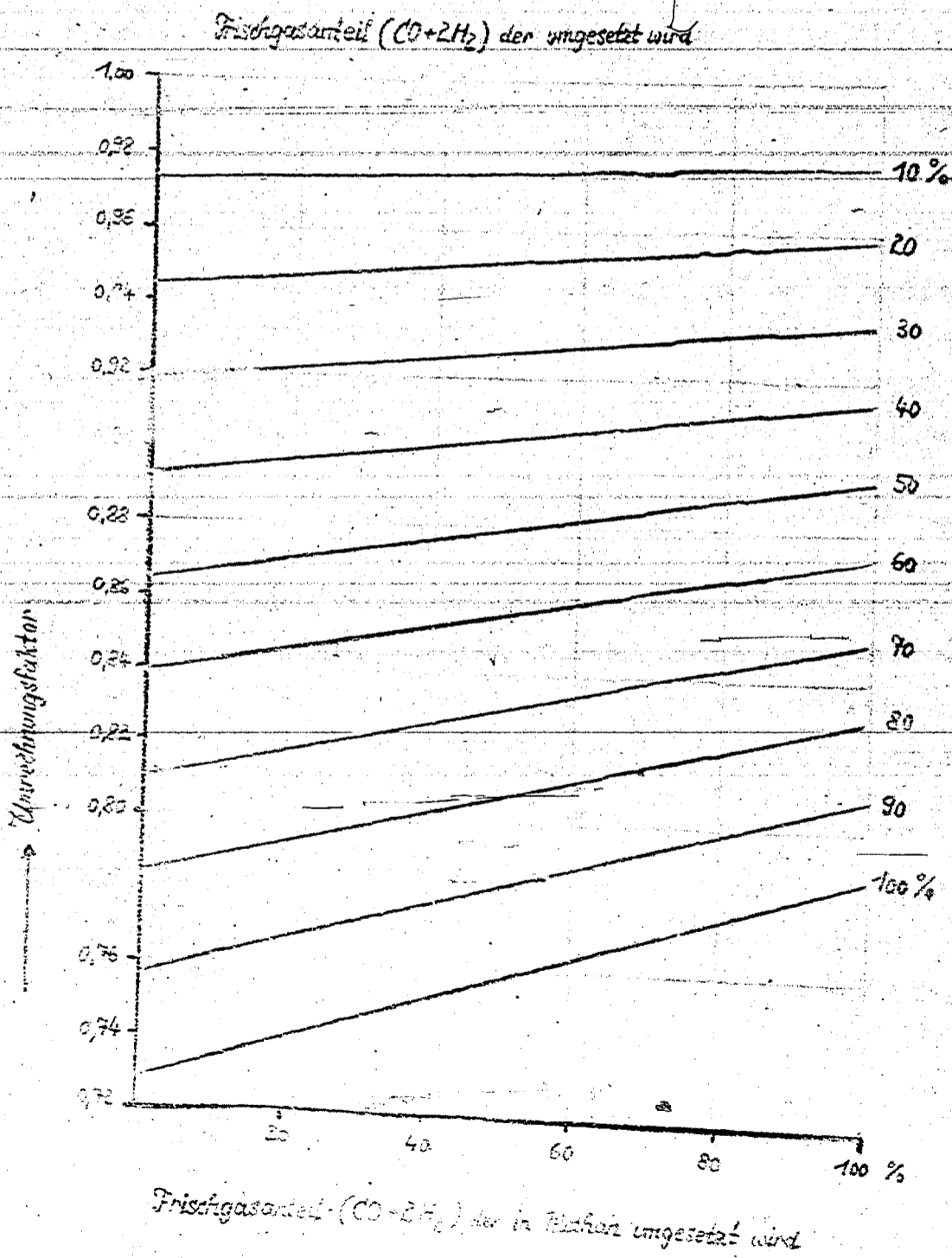
Man sieht aus nebenstehender Kurve, daß selbst bei sehr grossen Ofenlängen und den heute üblichen Raumgeschwindigkeiten sich die Strömung im laminaren Gebiet abspielt. So ergibt die Ofenhöhe 5 m bei Raumgeschwindigkeit 400 nur eine Reynold'sche Zahl $Re = 34$, die Ofenhöhe 10 m bei der gleichen Raumgeschwindigkeit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

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

Dr. D. D. D. D. D.
190000301

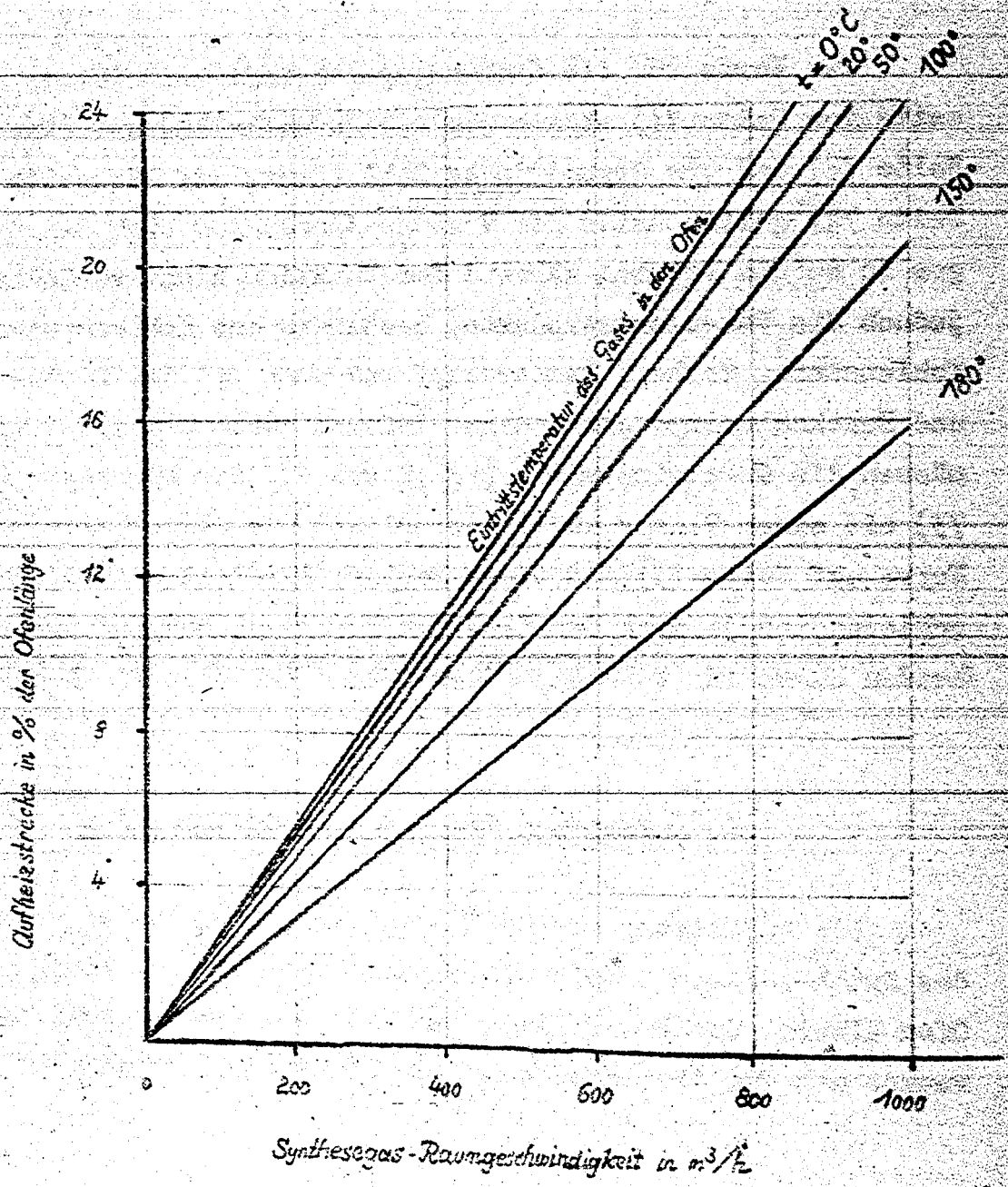
Umrechnungsfaktor zur Ermittlung der mittleren Strömungs-
geschwindigkeit im Syntheseofen, aus der Geschwindigkeit
des Synthesegases am Eingang in den Ofen in Abhängigkeit
von der Methanbildung für verschieden hohen Umsatz.



190000393e1

Aufheizstrecke des Synthesegases auf 1° unter
Synthesetemperatur in % der Ofenlänge als Funk-
tion der Raugeschwindigkeit 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, $0,096 \text{ Kcal/mh}^{\circ}\text{C}$. 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 Temperaturausgleich 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 Raugeschwindigkeiten zweckmäßig aus dem Ofen herausgelegt.

190000307

Produkte die bei der vollständigen Umsetzung von

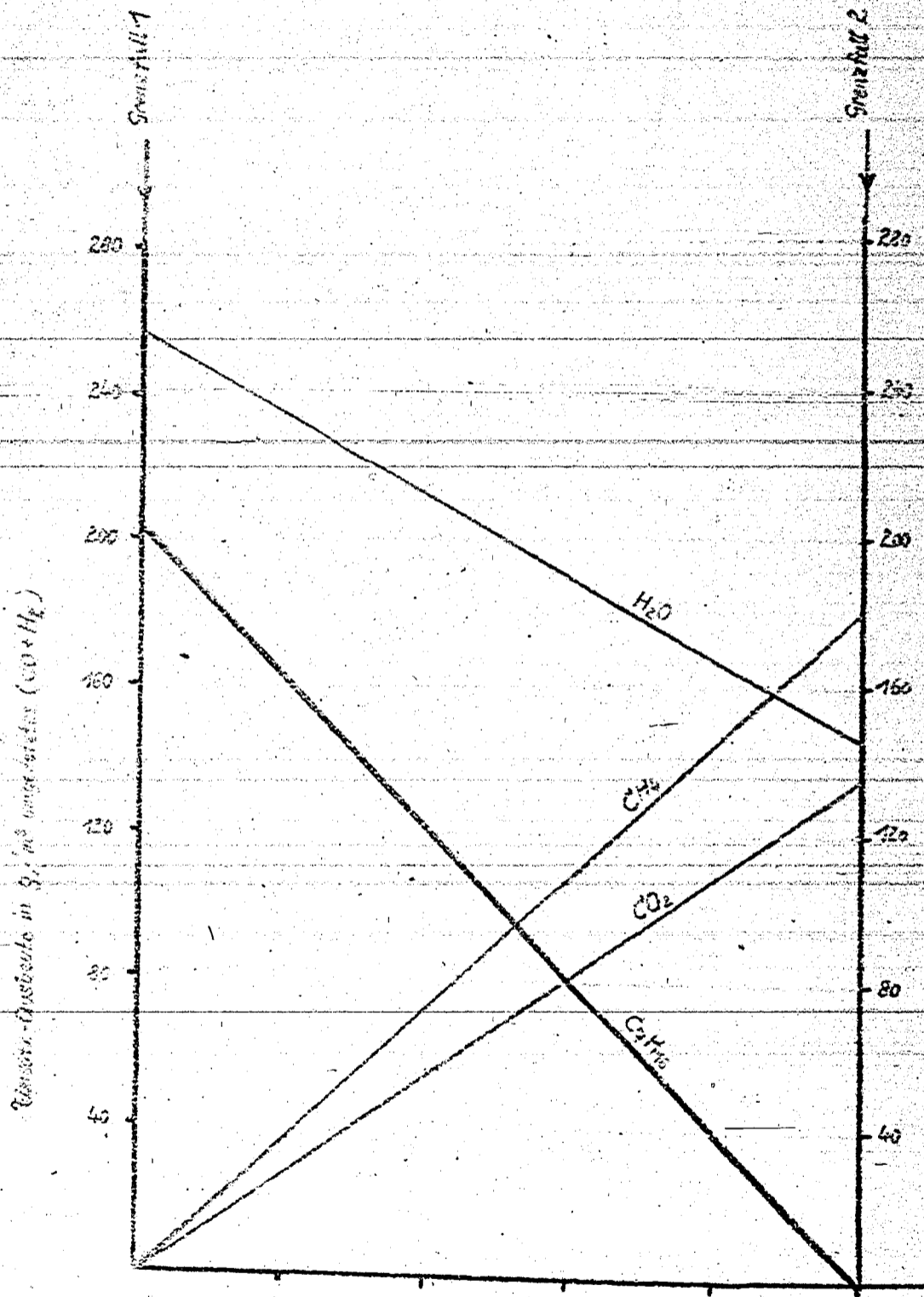
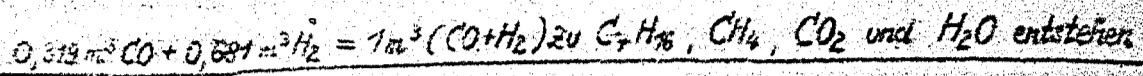


Diagramme zur Betriebsüberwachung

Für die Überwachung des Betriebes der Versuchssyntheseöfen war es wünschenswert, Zahlentafeln oder Schaubilder zu besitzen, welche den Zusammenhang zwischen Ausbeute, Kontraktion, Methan- und Wasserbildung zeigen. Zu diesen Zwecke wurden die folgenden Diagramme entworfen:

1) Gegenseitige Abhängigkeit der Benzin - CO₂ - CH₄ - Bildung

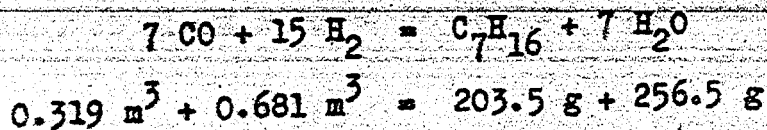
Um eine mathematische Behandlung des Problems zu ermöglichen, mussten allerdings einige vereinfachte Annahmen gemacht werden. Diese sind:

- Die Kohlenwasserstoffe, die neben Methan entstehen, haben integriert eine mittlere Formel C_7H_{16} .
- Unabhängig davon, nach welcher Richtung die Reaktion verläuft, werden Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 7 : 15 verbraucht.

Unter diesen Voraussetzungen kann man 2 Grenzfälle konstruieren:

1. Grenzfall

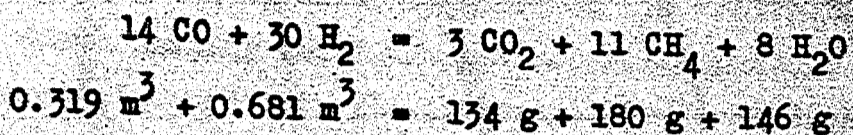
Aus $1 \text{ m}^3 \text{ CO} + \text{H}_2 = 0.319 \text{ m}^3 \text{ CO} + 0.681 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ entsteht nur C_7H_{16} und Wasser nach folgender Gleichung:



Im günstigsten Falle können aus 1 m^3 Idealgas also 203.5 g Benzin und 256.5 g Wasser entstehen. Dieser Fall wird im nebenstehenden Schaubild durch die beiden Punkte 203.5 bzw. 256.5 auf der linken Ordinatenachse dargestellt. Die CO_2 - bzw. CH_4 - Bildung ist in diesem Falle gleich Null.

2. Grenzfall

Aus 1 m^3 Idealgas = $0.319 \text{ m}^3 \text{ CO} + 0.681 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ entsteht CH_4 , CO_2 , H_2O aber kein C_7H_{16} nach folgender Gleichung:



Im ungünstigsten Fall entstehen also aus $1 \text{ m}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$ 134 g CO_2 , 180 g CH_4 und $146 \text{ g H}_2\text{O}$. Der zweite Grenzfall wird in dem Schaubild auf Rückseite 79 durch die Punkte auf der rechten Ordinate festgelegt.

Verbindet man die Punkte auf der linken Ordinate mit den entsprechenden auf der rechten Ordinate des Schaubildes durch gerade Linien, so kann man aus ihm die beim vollständigen Umsatz von 1 m^3 Idealgas entstehenden Gewichtsmengen H_2O , C_7H_{16} , CH_4 und CO_2 für beliebigen Umsatz entnehmen. Die zusammengehörenden Werte der 4 Komponenten liegen immer senkrecht übereinander. So können z.B. entstehen: $201 \text{ g H}_2\text{O}$, $101.8 \text{ g C}_7\text{H}_{16}$, 90 g CH_4 und 67 g CO_2 .

Abszissenmasstab wurde keiner in dem Schaubild angegeben, da es von sehr vielen Einflüssen, wie z.B. Temperatur, Kontakt, Ofenbauart, Kontaktbelastung usw. abhängt, in welcher Richtung der Umsatz erfolgt. Ist eine der 4 Komponenten durch Messung und Rechnung bestimmt worden, so können die anderen 3 aus dem Schaubild entnommen werden, oder, wenn alle 4 Komponenten bekannt sind, kann an Hand des Schaubildes kontrolliert werden, ob diese 4 Werte der Bilanz nach zusammenstimmen.

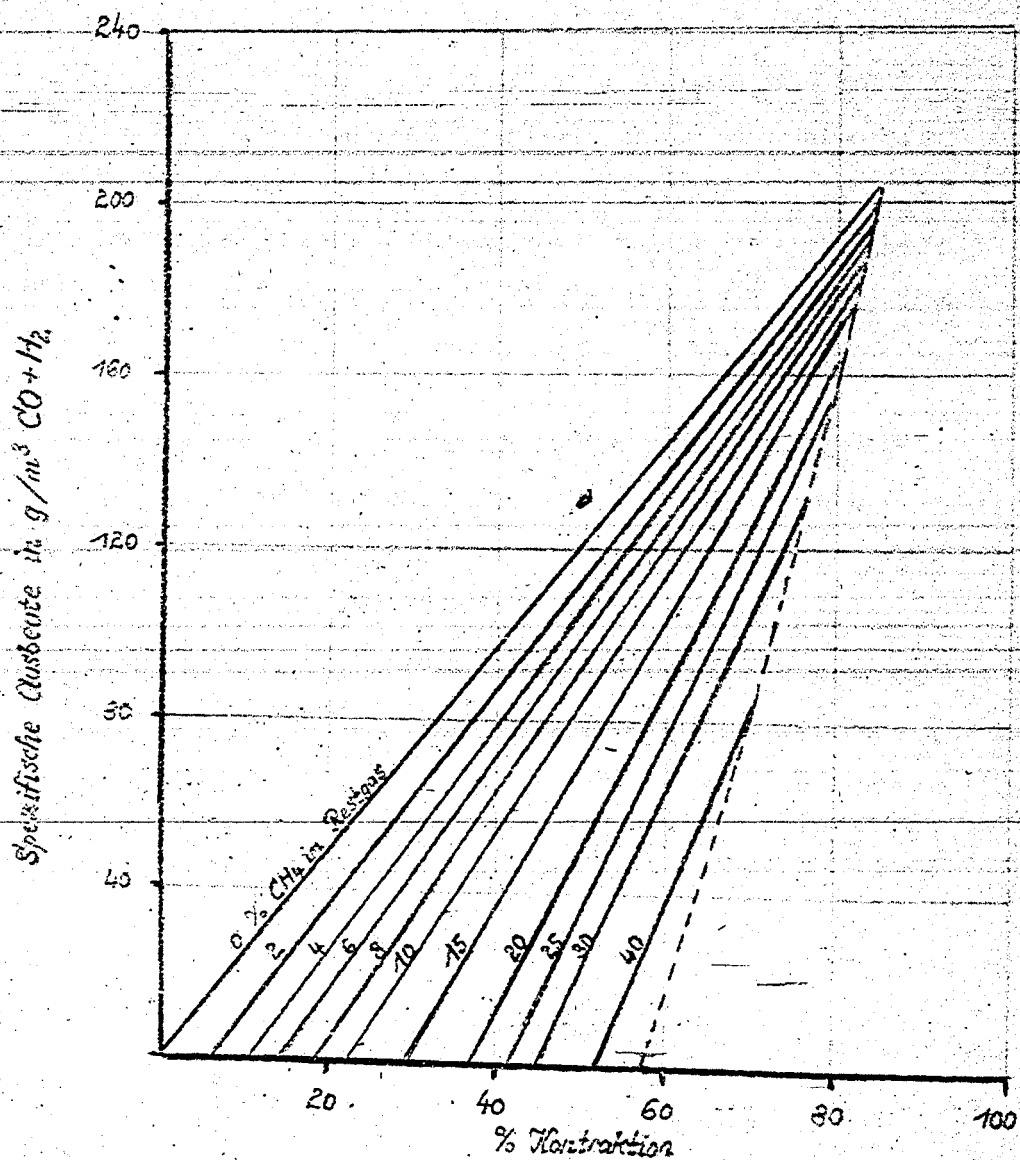
2) Ausbeuten in Abhängigkeit von Kontraktion und Methangehalt

Da in dem Schaubild jedoch die Ausbeuten in g auf den umgesetzten $\text{m}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$ bezogen sind (Umsatzausbeute) und in der Praxis meist mit den Ausbeuten g/m^3 in den Ofen eintretendes

190000310

Die spezifische Ausbeute an Kohlenwasserstoffen
als Funktion der Kontraktion für verschiedene
Methangehalte im Restgas.

(Synthesefrischgas 15 % Inerte)



$\text{CO} + 2\text{H}_2$ (spezifische Ausbeute) gerechnet wird, wurde mit Hilfe des Schaubildes auf Rückseite 79 das nebenstehende Diagramm entworfen. Diesem Diagramm liegt die Annahme zu Grunde, daß in dem Synthesefrischgas 15 % Inerte enthalten sind. Da außerdem die Kontraktion bei der Synthese durch Messung der Eingangs- und Ausgangsmenge leicht zu bestimmen ist, wurde als Abszissenmaßstab die Kontraktion gewählt, als Parameter der Methangehalt im Restgas unter der Voraussetzung, daß im Frischgas kein Methan enthalten ist, denn auch Methan ist aus der gut auszuführenden Restgasanalyse zu entnehmen. Nach Kenntnis von Kontraktion und Methangehalt im Restgas kann mit dem Diagramm die spezifische Ausbeute in $\text{g/m}^3 \text{CO} + \text{H}_2$ ermittelt werden. Bei 60 % Kontraktion und 10 % Methan im Restgas hat man z.B. eine spezifische Ausbeute von $118 \text{ g/m}^3 \text{CO} + 2\text{H}_2$ erreicht.

3) Umsatzausbeuten in Abhängigkeit von Kontraktion und Methangehalt

Im Betrieb interessiert ferner noch die Frage, wieviel Benzin man aus $1 \text{ m}^3 \text{CO} + 2\text{H}_2$ gewinnen kann, wenn man das Synthesegas in mehreren Stufen restlos umsetzt, und zwar unter der Voraussetzung gleich hoher Methanbildung oder gleichen Wirkungsgrades der Synthese, wie z.B. in der einen Stufe oder den 2 Stufen, die man betreibt.

Zu diesem Zweck wurde die Umsatzausbeute als Kenngröße eingeführt. Sie bezeichnet die Menge Benzin in g, die aus 1 m^3 umgesetztem $\text{CO} + 2\text{H}_2$ entstanden ist. Die Umsatzausbeute kann im besten Fall den Wert 203,5 g annehmen und ist Maßstab für die Güte des Umsatzes oder den Wirkungsgrad η der Synthese. Als Wirkungsgrad η der Synthese würde man zweckmäßig den Wert

$$\eta = \frac{\text{Umsatzausbeute}}{203,5} \cdot 100 \text{ in } \%$$

einführen.

In dem nebenstehenden Schaubild wurde unter Verwendung des Schaubildes auf Rückseite 79 die Umsatzausbeute als Funktion der Kontraktion und der Methangehalt des Restgases als Parameter aufgetragen. Man kann aus dem Diagramm nach Kenntnis von Kontraktion und Methangehalt im Restgas entnehmen, wieviel g Benzin man aus $1 \text{ m}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$ des Frischgases gewinnen könnte, wenn man das Restgas mit dem gleichen Wirkungsgrad noch weiter und zwar restlos umsetzen würde. Bei 60% Kontraktion und 10% Methangehalt im Restgas hat man z.B. eine Umsatzausbeute von 145 g oder einen Wirkungsgrad von 71.5% erreicht.

Wahl der Stufenzahl bei Syntheseanlagen

In fast allen Veröffentlichungen über die Benzinsynthese nach Fischer ist als charakteristische Grösse für die Güte der Synthese die spezifische Ausbeute in $\text{g/m}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2$ angegeben. Es wird dadurch der Eindruck erweckt, als ob es nur nötig sei, hohe spezifische Ausbeuten zu erzielen, damit eine Anlage gut und wirtschaftlich arbeitet. Durch diese Ansicht ist der Bau von Syntheseanlagen in Bahnen gelenkt worden, die, wie die nachfolgenden Betrachtungen über die Stufenzahl zeigen sollen, nicht unbedingt richtig sind, denn hohe spezifische Ausbeute allein braucht keineswegs ein Zeichen für besondere Wirtschaftlichkeit einer Syntheseanlage zu sein.

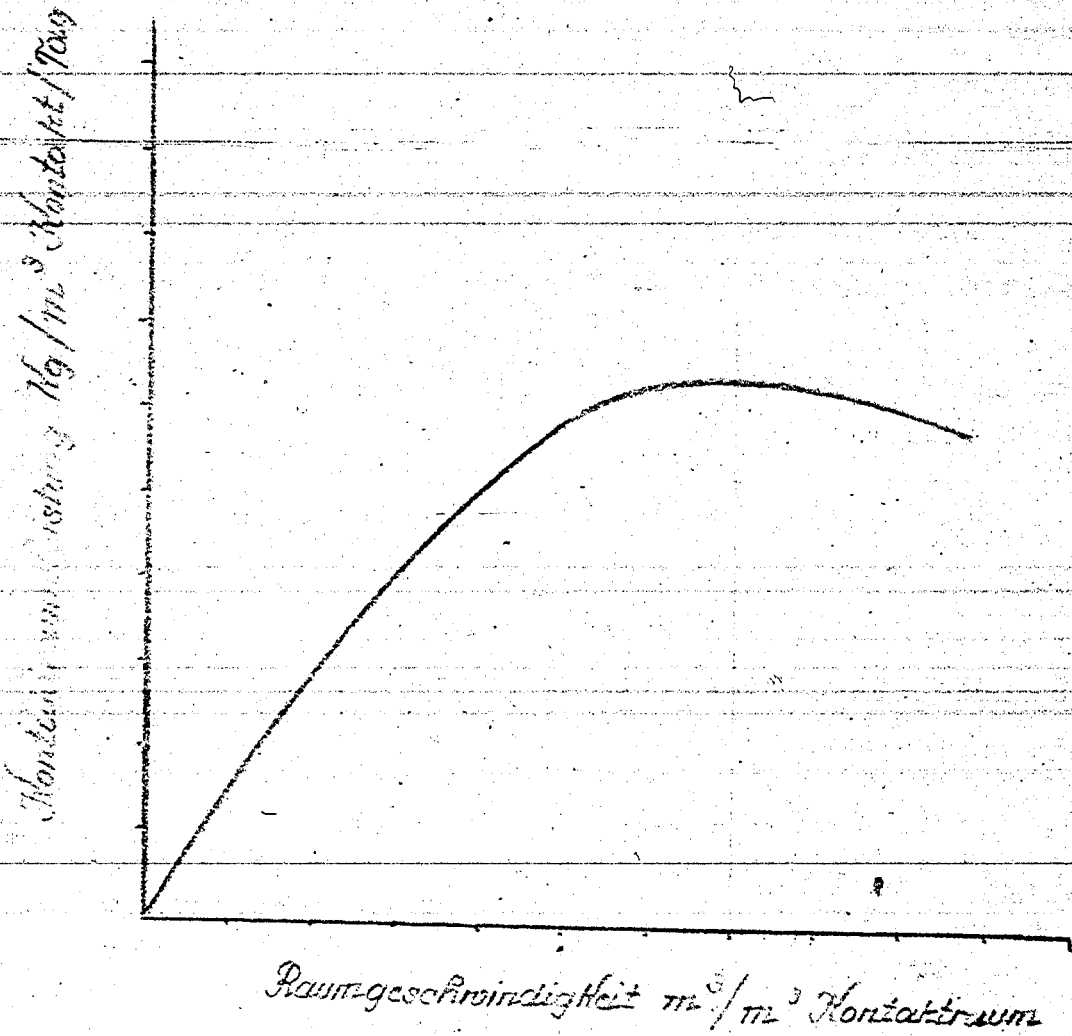
Wenn man die Benzinsynthese als wirtschaftliches Problem betrachtet, muß man 3 grundsätzliche Faktoren aufstellen, und zwar:

- 1) Möglichst hohe Umsatzausbeute, also möglichst hohen Wirkungsgrad der Synthese.
- 2) Möglichst restlose Umsetzung des Synthesegases zu Kohlenwasserstoffen, also möglichst wenig Kohlenoxyd und Wasserstoff im Restgas.
- 3) Möglichst hohe Leistung an festen, flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen (ohne Methan) auf den m^3 Kontaktraum.

Zu 1: Aus dem Bericht über die halbtechnischen Versuche ist zu entnehmen, daß die Benzinsynthese ohne Methanbildung nicht möglich ist, daß man also den Synthesewirkungsgrad 100% nicht erreichen kann. Die Methanbildung ist u.a. abhängig von der Kontaktart, der Kontaktschädigung, der Wärmeabfuhr und der Synthesetemperatur und beeinflusst in entscheidendem Maße die Lebensdauer des Kontaktes.

190000315

Kontaktstromleistung in Abhängigkeit von der
Raumgeschwindigkeit



Wie hoch man die Methanbildung bei der Synthese treiben kann, um den Synthesegasbedarf, den benötigten Kontaktraum und die Lebensdauer des Kontaktes gegeneinander so abzustimmen, daß man zu einem wirtschaftlichen Optimum gelangt, muß durch Versuche bestimmt und soll bei den folgenden Betrachtungen als bekannt vorausgesetzt werden.

z der
Zu 2: Wie weit die Ausnutzung des Synthesegases möglich ist, muß ebenfalls durch Versuche festgestellt werden. Mit der Abnahme von $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ im Gas wird der Aufwand für die Erzeugung einer bestimmten Produktmenge immer größer. Evtl. ist durch Auswaschen der Inertgase oder durch Verdichtung des Gases in der letzten Stufe eine weitergehende Ausnutzung als bisher möglich. Hierauf kann aber in diesem Rahmen nicht eingegangen werden.

Zu 3: Je höher man die stündliche Leistung von 1 m^3 Kontaktraum an Kohlenwasserstoffen steigern kann, umso weniger Kontaktraum wird zur Herstellung einer bestimmten Menge Kohlenwasserstoffe benötigt, und umso niedriger werden die Anlagekosten. Auch der Kontakteinsatz ist dann geringer. Ob allerdings eine laufende Kontaktersparnis stattfindet, hängt davon ab, ob die Lebensdauer allein durch die Produktion einer bestimmten Kohlenwasserstoffmenge oder durch andere Einflüsse mitbedingt ist.

Aus dem Bericht über die halbertechnischen Versuche ist zu ersehen, daß ausser der Methanbildung die Belastung des Kontaktes mit Synthesegas, also die Raumgeschwindigkeit, einen entscheidenden Einfluß auf die Leistung des Kontaktraumes hat, und dieser Einfluß soll untersucht werden.

Die Produktmenge, die 1 m^3 Kontaktraum liefert, nimmt mit steigender Raumgeschwindigkeit von 0 bis zu einem Maximum bei Raumgeschwindigkeiten von 300 - 400 zu, um dann wieder abzunehmen (siehe nebenstehende Kurve). Der Vergleich bezieht sich auf sonst gleiches Verhältnis $\text{Öl} : \text{CH}_4$. Es soll nun auf Grund theoretischer Über-

legungen bewiesen werden, daß es am zweckmässigsten ist, im Scheitelpunkt der Kurve zu arbeiten, und daß die Zahl der erforderlichen Stufen einer Anlage sich dann zwangsläufig ergibt und nur noch beeinflusst wird durch die zugelassene Restgasmenge.

- a) Die Raugeschwindigkeit, bezogen auf die $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ -Menge im Eingangsgas jeder Stufe, ist konstant. Bezeichnet man mit
- Q = die Menge $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ in m^3/h im Eingangsgas der 1. Stufe,
 - x = die spezifische Ausbeute jeder Stufe in $\text{g}/\text{m}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2$,
 - y = die Umsatzausbeute jeder Stufe in g/m^3 umgesetztes $\text{CO} + 2 \text{H}_2$,
 - r = die Raugeschwindigkeit in $\text{m}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2/\text{m}^3 \text{Kontakt}/\text{h}$
- für alle Stufen gleich angenommen, so ist:

$$\text{Der Kontaktraum der 1. Stufe } R = \frac{Q}{r},$$

$$\text{die verbrauchte } \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{-Menge der 1. Stufe} = \frac{x}{y} \cdot Q,$$

$$\text{der Kontaktraum der 2. Stufe} = \frac{Q}{r} \cdot \left(1 - \frac{x}{y}\right),$$

$$\text{CO} + 2 \text{H}_2 \text{ im Eingangsgas der } n. \text{ Stufe} = Q \left(1 - \frac{x}{y}\right)^{n-1},$$

$$\text{der Kontaktraum der } n. \text{ Stufe } R_n = \frac{Q}{r} \cdot \left(1 - \frac{x}{y}\right)^{n-1},$$

der gesamte Kontaktraum der n -Stufen ist dann:

$$R = \frac{Q}{r} \left[1 + \left(1 - \frac{x}{y}\right) + \left(1 - \frac{x}{y}\right)^2 + \left(1 - \frac{x}{y}\right)^3 + \dots + \left(1 - \frac{x}{y}\right)^{n-1} \right]$$

Den Kontaktraum bei restlosem Umsatz der $Q \text{ m}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2$ erhält man bei einer Stufenzahl $n = \infty$ zu

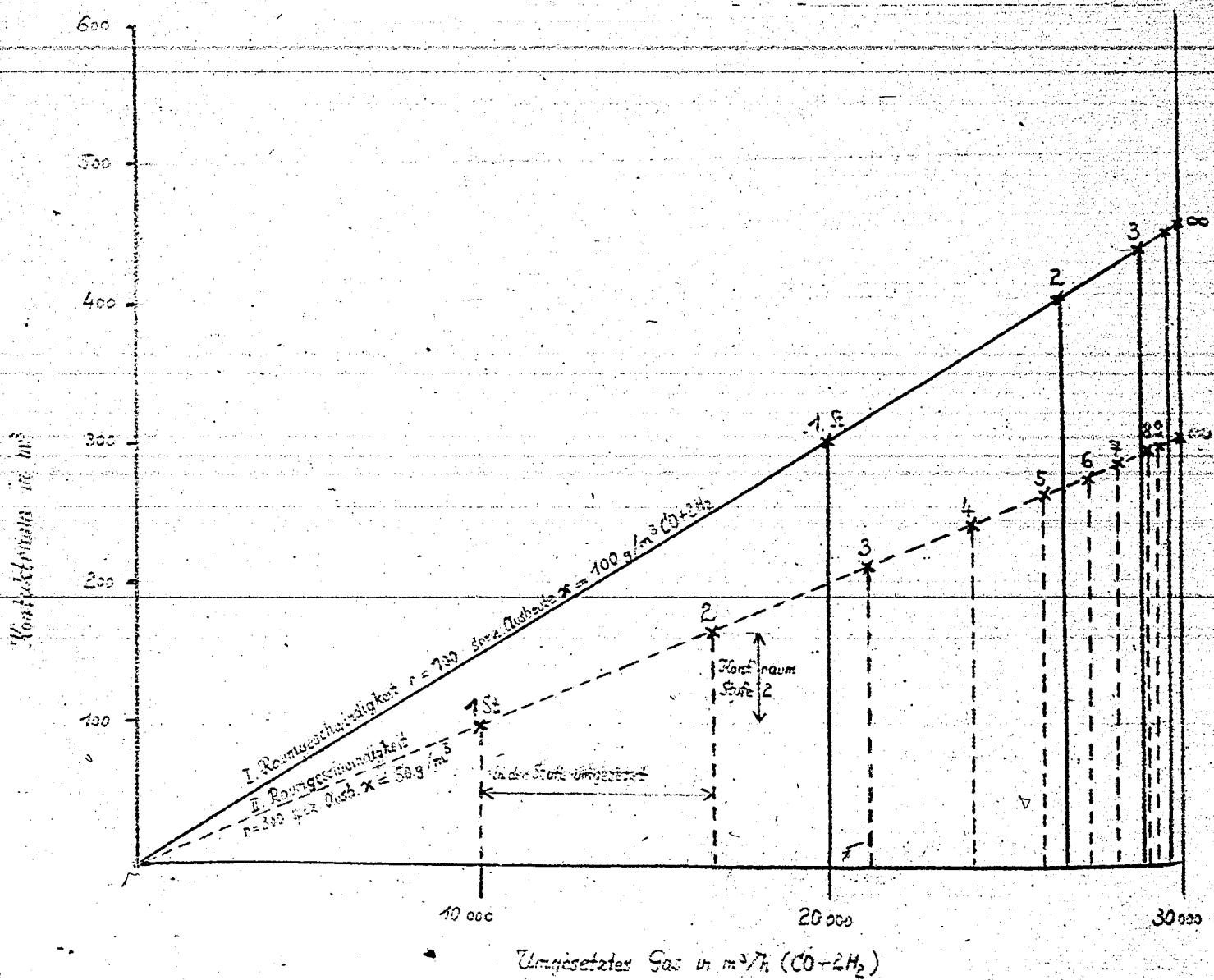
$$R = \frac{Q}{r} \cdot \frac{y}{x} \quad (31)$$

Unter den vereinfachten Annahmen, daß die Raugeschwindigkeit in allen Stufen, bezogen auf den $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ -Anteil, konstant, die spezifische Ausbeute, bezogen auf $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ im Eingangsgas jeder Stufe, ebenfalls konstant ist, und die sämtlichen Stufen mit gleichem Wirkungsgrad arbeiten, ist der erforderliche Kontaktraum für den Umsatz einer bestimmten Gasmenge indirekt proportional dem Produkt aus Raugeschwindigkeit mal spezifischer Ausbeute. Je grösser also das Produkt aus Raugeschwindigkeit

190000318

Ermittlung des Kontaktraumes und der Stufenzahl einer Synthese-
anlage für verschiedene Raumgeschwindigkeit und verschiedene
spezifische Ausbeute. Umsatzausbeute $\gamma = 150 \text{ g/cbm CO} + 2\text{H}_2$

(Raumgeschwindigkeit bezogen auf $\text{CO} + 2\text{H}_2$)



und spezifischer Ausbeute und damit die von 1 m³ Kontaktraum gelieferte Kohlenwasserstoffmenge ist, umso kleiner wird der Kontaktraum. D.h. aber mit anderen Worten, man arbeitet im Scheitelpunkt der auf der Rückseite von Seite 85 gezeichneten Kurve.

Nicht die spezifische Ausbeute allein ist demnach maßgebend für die Wirtschaftlichkeit einer Syntheseanlage, denn diese kann durch geeignete Maßnahmen, wie z.B. geringe Belastung des Kontaktraumes -die Versuche zeigen dies-, künstlich hochgeschraubt werden.

Daß die Stufenzahl dann automatisch festgelegt ist, wenn man die eben beschriebene Fahrweise ausführt, soll das folgende Beispiel zeigen.

In der nebenstehend dargestellten Kurve ist nach Gleichung 31 der Kontaktraum für 2 Fälle für restlosen Umsatz berechnet, und die Stufenzahl bzw. das Volumen der einzelnen Stufen eingetragen.

these-
ene
2H₂



I. Spezifische Ausbeute $x = 100 \text{ g/Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$
 Raumgeschwindigkeit $r = 100 \text{ Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2/\text{m}^3 \text{ Kontakt und Stunde}$

II. Spezifische Ausbeute $x = 50 \text{ g/Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$
 Raumgeschwindigkeit $r = 300 \text{ Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2/\text{m}^3 \text{ Kontakt und Stunde}$

und für I. und II:

Menge CO + 2 H₂ im Eingangsgas $Q = 30\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$

Umsatzausbeute $y = 150 \text{ g/Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$

Für restlosen Umsatz benötigt man im Fall I 450 m³ Kontakt, im Fall II jedoch nur 300 m³ Kontakt oder ein Drittel weniger. Im zweiten Fall ist die Kontaktraumleistung um 50% höher wie im ersten Fall.

30 000

Die Stufen ergeben sich dann im Fall II wie folgt:

	<u>Umgesetztes CO + 2 H₂</u>	<u>Kontaktraum der Stufe</u>
1. Stufe	10 000 m ³ /h	100.0 m ³
2. "	6 670 "	66.7 "
3. "	4 450 "	44.5 "
4. "	2 960 "	29.6 "
5. "	1 920 "	19.2 "
6. "	1 330 "	13.3 "
7. "	890 "	8.9 "

Durch die Bedingung, wie weit das Synthesegas umgesetzt werden soll, ist die Zahl der Stufen gegeben. Z.B. benötigt man, wenn man genau so viel Synthesegas wie im Fall I in 2 Stufen umsetzen will, im Fall II 6 Stufen.

b) Die Raumeschwindigkeit bezogen auf das Eingangsgas (CO + 2 H₂ + Inerte) jeder Stufe ist konstant.

Die Annahme, daß die Raumeschwindigkeit, bezogen auf die CO + 2 H₂-Menge, in jeder Stufe gleich sei, wird sich voraussichtlich um so weniger durchführen lassen, je weitgehender das Gas ausgenutzt wird. Es wurde deshalb unter der Bedingung, daß die Raumeschwindigkeit, bezogen auf die Gesamtgasmenge (CO + 2 H₂ + Inerte) in jeder Stufe gleich ist, eine weitere Gleichung für den benötigten Kontaktraum aufgestellt. Diese Formel läßt sich aber nicht so weit vereinfachen, daß eine ähnliche Diskussion wie von Gleichung 31 möglich wäre. Um aber einen Überblick zu gewinnen, ob die grundsätzlichen Ergebnisse, die aus der Gleichung abgeleitet wurden, auch für die neue Annahme unter b) gelten, wurde das obige Beispiel dafür ebenfalls durchgerechnet. Der Vorteil grösserer Leistung des Kontaktraumes im Fall II bleibt grundsätzlich bestehen, wenn er sich auch etwas verringert. Bei gleicher zu leistender Produktmenge benötigt man

im Fall II einen gegenüber Fall I etwa 25% geringeren Kontaktraum. Das Verhältnis der Stufenzahl bleibt jedoch das gleiche wie unter a). Die bisherigen Versuche zeigen, daß die Fahrweise einer Anlage zwischen den Fällen a) und b) liegen wird, daß die Kontaktersparnis nicht ganz so hoch sein wird wie bei a), jedoch höher wie im Fall b). Die abgeleitete Formel 3 ist also grundsätzlich geeignet, um einen guten Einblick in die entwickelten Beziehungen zwischen spezifischer Ausbeute und Raumbelastung zu geben.

Man baut also zweckmässig Anlagen mit hoher Raumgeschwindigkeit, etwa $r = 300$, und erhält dann je nach der dabei zugelassenen Restgasmenge 4 - 6 hintereinandergeschaltete Synthesestufen.

2 Projektentwürfe für Kohlenwasserstoff-Synthesen

Während der Versuchsarbeiten ist eine Reihe von Projektentwürfen für den Bau von Kohlenwasserstoff-Synthesefabriken entworfen worden. Eine Durcharbeitung der Details wäre über den Rahmen der Versuchsarbeiten gegangen. Bei den Projektentwürfen handelte es sich mehr darum, die Möglichkeiten der Gasfabrikation und der Syntheseanlagen zu Orientierungszwecken zusammenzustellen. Für die Entwürfe wurden hauptsächlich verschiedene Braunkohlen-Synthesegasverfahren zu Grunde gelegt, es wurden aber auch Projekte entworfen für Kokswassergas und Spaltgas.

2 Projektentwürfe sind im folgenden aufgeführt: Eine Fabrik für 180 000 Jato Primärprodukt Kogasin auf Koksbasis und eine gleiche Fabrik auf Basis Erdgas. Als Ansbeute für gutgereinigtes Synthesegas sind 125 g Primärprodukt (ohne Gasol) bei druckloser Fahrweise angenommen. Wir glauben, auf Grund unserer Versuche diese Zahl erreichen zu können. Voraussetzung ist dabei, daß die Synthese in mindestens 4 Stufen gefahren wird, daß der Kontakt die nötige mechanische Festigkeit hat (weil Syntheseöfen mit 8 m Kontaktschichthöhe gewählt wurden) und daß die Vorreinigung des Gases unter 1 mg Schwefelverunreinigungen und 0 mg Harzbildnerverunreinigungen durchgeführt ist. Mit den in den Projekten eingesetzten Gasreinigungsstufen müßte letztere Voraussetzung erreichbar sein. Alle Schätzungen sind ohne Geländeaufschluß, Straßen, Kandel oder Geländekauf; die Fundamente sind angenommen bis 1 m Tiefe.

I. 180 000 Jato Kogasin auf Basis Koks.

Das Schema auf Seite 93 zeigt die Gasmengen. Für die Gasfabrik ist eine normale vollautomatische Kokswassergasfabrik mit 34 Generatoren mit 3,5 m l.W. gerechnet. Für die Raseneisenerz-

anlage wird angenommen, daß das Gas laufend unter 20 mg Sulfid-
schwefel gereinigt wird. Für den Kontaktwasserstoff besteht die
Möglichkeit, das Verhältnis 1 : 2 dadurch zu erzielen, daß man
einen Teilstrom des Gases vollständig konvertiert und mit dem
Restwassergas mischt, oder daß man alles Wassergas teilweise
konvertiert. Erstere Anordnung ist in den Investierungskosten
und im Betrieb billiger als die zweite Möglichkeit. Trotzdem
müßte bei einem durchzuführenden Bauvorhaben ernstlich geprüft
werden, ob nicht die zweite Fahrweise Vorteile bietet, weil der
organische Schwefel, falls alles Wassergas teilweise konver-
tiert wird, bereits in der Konvertierung zu 10 - 15 mg orga-
nischen Schwefel abgebaut wird. Es könnte sein, daß es Vorteile
böte, die nachfolgende organische Entschwefelung von der Kon-
vertierungsarbeit zu entlasten (obgleich die insgesamt von
letzterer aufzunehmende Schwefelmenge die gleiche bleibt).
Außerdem müßte geprüft werden, ob nicht der Zusammenbau der Ge-
samtkonvertierung mit der nachfolgenden organischen Entschwe-
felung insofern Vorteile bringt, als letztere unmittelbar zwi-
schen Konvertierung, Kontaktöfen und der Wärmereneration ein-
geschaltet werden könnte. Für das vorliegende Projekt ist mit
einer Teilstromkonvertierung gerechnet. Die organische Ent-
schwefelung ist nach dem Ruhrchemie-Verfahren angegeben. Das
Projekt läßt sich auch mit einer Zinkoxyd-Entschwefelung durch-
führen, bei der je 2 Türme hintereinandergeschaltet werden und
bei welcher eine Aufladung von 10 % Schwefel erreicht wird.
Viermal im Jahre müßte jeder Turm regeneriert werden. Frühe-
stens alle 7 Jahre müßte das Zinkoxyd erneuert werden. In den
Betriebskosten dürfte die Entschwefelung mit Zinkoxyd nicht we-
sentlich teurer sein als das Verfahren der Ruhrchemie; dagegen
würden die Anlagekosten voraussichtlich etwas höher liegen. Die
Zinkoxyd-Entschwefelung reinigt auf unter 1 mg Schwefel, während
das Ruhrchemie-Verfahren auf 2 - 4 mg reinigt.

Für das Projekt ist eine nochmalige Schlußreinigung vor den Syntheseöfen angenommen, weil alle unsere Versuche ergeben haben, daß äußerste Gasreinheit die Voraussetzung für die Höchstleistung der Syntheseöfen ist. Bei den Versuchen wurde M-Kohle vor die Syntheseöfen geschaltet. Es bestehen noch weitere Möglichkeiten für die Schlußreinigung, die z.Zt. in unseren Versuchen erprobt werden. Sicher ist, daß die Schlußreinigung im Verhältnis zu der damit erreichten Leistungssteigerung der Synthese nicht teuer sein wird. Für die Synthese ist eine Vierstufenanordnung vorgesehen. Als Öfen sind Röhrenöfen mit 15 mm Röhrendurchmesser, 8 m Kontaktschichthöhe und 4 480 m² Kühlfläche bei 15,3 m³ Kontaktinhalt vorgesehen. Als Aktivkohle-Anlage ist die üblich käufliche Anlage der Lurgi oder der Bamag gewählt, für die Katalysatorfabrik sind etwa die Angaben der Ruhrchemie im Erfahrungsaustausch November 1938 gewählt.

Ein Schema des Projektes für Gasmengen zeigt die Seite 93, für Dampf und Kraftverteilung die Seite 94, während der Syntheseöfen auf Seite 95 dargestellt ist. Eine überschlägige Zusammenstellung der Investierungskosten und der Verbräuche und Energien befindet sich auf den Seiten 96 - 98.

100 000 Jato Kogasin Basis Foke Anlagekosten

Wassersanlage:

Wassergasboiler 54 Generatoren, 3.00 m Ø	19 000 000.--
Wassergas 100 000 Nm ³	700 000.--
Wassergas 10 000 Nm ³	1 000 000.--
Wassergas, Rohrbrücken	3 000 000.--
Wassersenergie-Anlage mit Masse	4 200 000.--
Wassersenergie, Innen- u. Außen-	900 000.--
Wassergas, Kran usw	2 400 000.--
Wassersenergie	150 000.--
Wassersenergie, Entschwefelung	1 000 000.--
Wassersenergie, Installation	1 400 000.--
Wassersenergie, Übergeordnetes	4 250 000.--
	<u>38 000 000.--</u>

Wassersanlage:

Wassersenergie	5 000 000.--
Wassersenergie, Wasser	15 600 000.--
Wassersenergie, Wasser	750 000.--
Wassersenergie, Rücklaufwerk, Leitungen usw.	2 300 000.--
Wassersenergie	500 000.--
Wassersenergie, Wasser	3 000 000.--
Wassersenergie, Wasser-Anlage mit Füllung	4 500 000.--
Wassersenergie, Wasser u. Gasometer	2 300 000.--
Wassersenergie	6 000 000.--
Wassersenergie	1 000 000.--
Wassersenergie, Wasser usw.	1 300 000.--
Wassersenergie	500 000.--
Wassersenergie	4 000 000.--
Wassersenergie	7 050 000.--
Wassersenergie	<u>52 000 000.--</u>

Wassersanlage:

Wassersenergie (Werk)	9 000 000.--
Wassersenergie (Werk)	500 000.--
Wassersenergie	800 000.--
Wassersenergie (Werk)	500 000.--
Wassersenergie und Kantine	600 000.--
Wassersenergie	1 800 000.--
Wassersenergie	1 500 000.--
Wassersenergie	<u>1 300 000.--</u>

190000326

Produkt 180 000 Jato Kogasin, Basis Koks

Verbräuche, Energien, Spesen.

		Wasser- gas- fabrik	Gebälse- f Was- sergas	Rasen- eisen erz	Kontakt- wasser- stoff	Org. Ent- schwefelung Ruhchemie
Stromverbrauch	t/h	98,4	-	-	-	-
Wasserverbrauch	t/h	12,0	-	-	-	-
Rasen- erz	t/h	-	-	1,6	-	0,5
Kontakt- wasserstoff	t/h	-	-	-	0,02	-
Wärmeverbrauch	t/h	70,0	-	-	-	-
Wärmeverbrauch	h	180,0	(45)	-	-	-
Mittelverbrauch	h	180,0	-	4,0	20,0	-
Elektrische Energie	kWh	755	-	-	-	-
Mittelverbrauch	kWh	-	-	100	-	2,0
Kondensat	m ³ /h	-	-	-	4,0	-
Feinstaub	m ³ /h	210,0	10	-	-	-
Spezial	"	91,0	-	-	-	-
Schmelzverbrauch	Km ³ /h	-	-	-	-	-
Sehrerzeugung	1000 WE	-	2700	-	-	-
Mittelverbrauch	t/h	90	-	-	-	-
Inter- Gut				1,6		
Wärmeverbrauch	m ³ Gas eff.	0,6	0,02	0,10	0,08	0,15

190000327

100 000 t/a Kohlen auf Basis Koks- oder Erdgas.

Verbräuche, Energien, Spesen.

		Synthese- Anlage	A-Kohle	Kontakt- fabrik
<u>Synthese:</u>				
Kohlenersatz	t/h	0,29	0,016	-
Leichter Dampf, 16 atü	t/h	-	-	-
Leichter Dampf, 2 atü	t/h	10	28	0,4
Verdampfung	kWh	1000	-	-
Wärmeabgabe	kWh	200	10	300
Wasserdampf	m ³ /h	5	-	15
Abwasser	m ³ /h	200	100	50
Abwasser	"	-	-	-
Wärmeabgabe	1000 WE	1000	-	1000
Wasserstoffverbr.	Nm ³ /h	1000	-	-
Abdampf	t/h	95 ¹⁾	-	-
Stunden / 1000 Nm ³ Gas eff.		0,08	0,15	0,9

¹⁾ Wird für Gebläse und Gasvorwärmung gebraucht,
Kohleneset daraus zurück zu den Syntheseseifen.

180 000 Jato Kogasin aus Basis Erdgas.

Es wird angenommen, daß das Erdgas von der auf dem Schema auf Seite 101 angegebenen Zusammensetzung sulfidschwefelfrei der Zuführungsleitung entnommen wird. Es muß eine organische Entschwefelung sowohl für das Heizgas als auch für das Synthesegas errichtet werden, falls, wie anzunehmen ist, organischer Schwefel im Erdgas vorhanden ist. Das Heizgas muß auch entschwefelt werden, falls ein Cowper für die Methankrackung angewandt wird, damit während des Hochoerhitzens des Cowpers kein Schwefel über die Steine in das Synthesegas übergeht. Für den Cowperbau müssen selbstverständlich schwefelfreie Steine Verwendung finden, bzw. der Cowper muß solange über Dach gefahren werden, bis die Steine entschwefelt sind.

Organische Entschwefelung ist nach dem Verfahren der Ruhrchemie angenommen. Aus dem angenommenen Erdgas kann nur ein Gas im Verhältnis $CO : H_2$ wie 1 : 2,8 hergestellt werden, weil im Gas Kohlenstoff für einen höheren Kohlenoxydgehalt fehlt. Selbstverständlich kann durch Zugabe von Fremdkohlensäure das Verhältnis auf die wünschenswerte Zahl 1 : 2 gebracht werden. Dafür ist notwendig, daß gereinigte, entschwefelte Fremdkohlensäure mit in den Cowper gegeben wird. Weiter könnte aus anderen Quellen Kohlenoxyd zum Gas zugesetzt werden.

Es scheint aber das billigste und praktischste zu sein, das natürliche Verhältnis des Gases bestehen zu lassen und damit durch die Synthese zu fahren und das Restgas für die Cowper-Verheißung zu benutzen. Das bedingt zwar, daß Cowper- und Synthesegas-Anlage in Volumen um etwa 3 - 5 % größer sind, als wenn das Verhältnis 1 : 2 gewahrt wäre. Für den Cowper bedeutet das keine erhebliche Mehrausgabe an Investierung, weil Boden, Dachel, automatische Steuerung usw. in beiden Fällen dasselbe bleiben. Lediglich die Füllung des Cowpers muß etwas größer sein. Aber auch für die Syntheseöfen ist die Mehrausgabe vor-

aussichtlich nicht ins Gewicht fallend, weil der nicht ausgenutzte Wasserstoff über das Verhältnis 1 : 2 hinaus als Verdünnungsgas insofern die bekannten Vorteile bringt, als die Wärmeverteilung in den Kontaktröhren und die Spülung der Kontakträume besser werden, d.h., es wird weniger Paraffin erzeugt und der Kontakt schonender ausgenutzt.

Der Cowper ist als Doppel-Cowper gebaut. Die vorgesehene Sauerstoffzugabe ist erwünscht. Die Erfahrung hat gezeigt, daß es sehr schwierig ist, die großen Cowper im Dauerbetrieb mit Spitztemperaturen an den heißesten Stellen von 1400 - 1500° zu betreiben. Der Cowper wird durch den ständigen Temperaturwechsel und vor allem bei immer wieder vorkommenden Überhitzungsspitzen zu sehr beansprucht. Wir haben deshalb eine Maximaltemperatur von 1350° für die heißeste Stelle und eine Höchsttemperatur von 1400° für die höchste Aufheizung des Steines während der Periode als Grenze angenommen, um einen wirklichen jahrelangen Dauerbetrieb des Cowpereinsatzes gewährleisten zu können. Bei diesen Temperaturen kann aber ohne Sauerstoffzugabe noch nicht mit der von uns angegebenen Gasanalyse gerechnet werden. Außerdem wäre bei diesen niederen Temperaturen der Kohlenstoffverlust an Ruß noch erheblich. Kohlenstoff muß aber möglichst ausgenutzt werden, um möglichst viel Kohlenoxyd im Gas zu haben. Aus diesen Gründen haben wir Sauerstoffzugabe vorgesehen, die außerdem den Vorteil bringt, den Methangehalt im Wassergas auf höchstens 1 % herunterzusetzen. Die Unterlagen für die Rechnung stammen aus Versuchen; es ist mit 0,2 - 1 g Ruß im Wassergas zu rechnen. Eingesetzt in die Investierungskosten ist eine Rußreinigung mit Warmwasserwäsche und dahintergeschalteter zweimaliger Desintegratorreinigung. Hinter der Warmwasserwäsche kann auch Cottrell vorgesehen werden. Die Synthesanlage ist die gleiche wie im Projekt auf Basis Kokswassergas, nur daß die Kontakträume und Volumina den größeren Gasmengen angepaßt sind.

Auf Seite 101 sind die Gasmengen, auf Seite 102 die Dampf-, Heiz- und Kraftverhältnisse für dieses Projekt angegeben. Die Investierungskosten und Energien sind auf den Seiten 103 und 104 geschätzt.

aussichtlich nicht ins Gewicht fallend, weil der nicht ausgenutzte Wasserstoff über das Verhältnis 1 : 2 hinaus als Verdünnungsgas insofern die bekannten Vorteile bringt, als die Wärmeverteilung in den Kontaktröhren und die Spülung der Kontakträume besser werden, d.h., es wird weniger Paraffin erzeugt und der Kontakt schonender ausgenutzt.

Der Cowper ist als Doppel-Cowper gebaut. Die vorgesehene Sauerstoffzugabe ist erwünscht. Die Erfahrung hat gezeigt, daß es sehr schwierig ist, die großen Cowper im Dauerbetrieb mit Spitztemperaturen an den heißesten Stellen von 1400 - 1500° zu betreiben. Der Cowper wird durch den ständigen Temperaturwechsel und vor allem bei immer wieder vorkommenden Überhitzungsspitzen zu sehr beansprucht. Wir haben deshalb eine Maximaltemperatur von 1350° für die heißeste Stelle und eine Höchsttemperatur von 1400° für die höchste Aufheizung des Steines während der Periode als Grenze angenommen, um einen wirklichen jahrelangen Dauerbetrieb des Cowpereinsatzes gewährleisten zu können. Bei diesen Temperaturen kann aber ohne Sauerstoffzugabe noch nicht mit der von uns angegebenen Gasanalyse gerechnet werden. Außerdem wäre bei diesen niederen Temperaturen der Kohlenstoffverlust an Ruß noch erheblich. Kohlenstoff muß aber möglichst ausgenutzt werden, um möglichst viel Kohlenoxyd im Gas zu haben. Aus diesen Gründen haben wir Sauerstoffzugabe vorgesehen, die außerdem den Vorteil bringt, den Methangehalt im Wassergas auf höchstens 1 % herunterzusetzen. Die Unterlagen für die Rechnung stammen aus Versuchen; es ist mit 0,2 - 1 g Ruß im Wassergas zu rechnen. Eingesetzt in die Investierungskosten ist eine Rußreinigung mit Warmwasserwäsche und dahintergeschalteter zweimaliger Desintegratorreinigung. Hinter der Warmwasserwäsche kann auch Cottrell vorgesehen werden. Die Synthesanlage ist die gleiche wie im Projekt auf Basis Kokswassergas, nur daß die Kontakträume und Volumina den größeren Gasmengen angepaßt sind.

Auf Seite 101 sind die Gasmengen, auf Seite 102 die Dampf-, Heiz- und Kraftverhältnisse für dieses Projekt angegeben. Die Investierungskosten und Energien sind auf den Seiten 103 und 104 geschätzt.

Projekt 180 000 Jato Kogasin, Basis Erdgas, Anlagekosten.

Synthesegasanlage:

3 Gebläse à 60 000 m ³ , 8 m WS, komplett)	800.000.-
3 Windgebläse à 80 000 m ³ , 2 m WS, ")	
Org. Entschwefelung für 55 000 Nm ³ Erdgas einschl. Masse, komplett,	1.000.000.-
9 + 1 Doppelcowper à 24 000 Nm ³ Wasser- gas, Leitungen etc.	9.800.000.- 1.000.000.-
Sauerstoff-Fabrik, 4 + 1 Apparate,	5.000.000.-
Rußwäsche m. Turm u. 4 + 2 Desintegratoren	2.000.000.-
Betriebskontrolle	500.000.-
Elektr. Installation	800.000.-
Unvorhergesehenes	2.100.000.-
	<u>23.000.000.-</u>

Syntheseanlage:

125 + 7 Syntheseöfen	16.500.000.-
132 Vorwärmer	800.000.-
Kühlung u. Rückkühlwasseranlage	2.300.000.-
Leitungen	500.000.-
Gebäude mit Laufkran	3.000.000.-
Aktiv-Kohle-Anlage m. Füllung	4.800.000.-
Tanks, kleine Leitungen u. Gasometer	2.500.000.-
Regenerationsanlage	500.000.-
Kontaktfüllung	6.400.000.-
Betriebskontrolle	1.000.000.-
Elektr. Installation	1.300.000.-
Kontaktfabrik	4.000.000.-
Unvorhergesehenes	6.400.000.-
	<u>50.000.000.-</u>

Allgemeine Anlage:

Kesselanlage u. Kraftwerk)	12.000.000.-
Speisewasseraufbereitung)	
Kondenswasseranlage	500.000.-
Wasserwerk f. 700 m ³ /h	500.000.-
Bürogebäude und Kantine	500.000.-
Labor	600.000.-
Reparaturwerkstätte	800.000.-
Unvorhergesehenes	1.600.000.-
	<u>16.500.000.-</u>

190000331

Projekt 100 000 m³ Kohlen auf Basis Erdgas

Verbräuche Energien, Spesen

		Ge- bläse	Organ. Entschwefl.	Linde- anlage, 11000m ³	Cowper	Ruß- wäsche
<u>Synthesegas</u>						
Esseneisenerzmasse- Ersatz	t/h	-	?	-	-	-
Hochdruckdampf 16 atü	t/h	-	-	-	-	-
" " 9 "	t/h	-	-	-	-	-
500°C	t/h	15	-	-	-	-
Niederdruckdampf	t/h	-	-	0.55	60	-
Hochspannung	kWh	-	-	6 600	2 000	2 400
Niederspannung	kWh	-	2	-	-	250
Kondensat	m ³ /h	-	-	-	-	-
Frischwasser	m ³ /h	4	-	220	-	100
Speisewasser	"	-	-	-	-	-
Schmelzgasverbrauch	Nm ³ /h	-	-	-	-	-
Reaktionsverbrauch						
100 000 WE		1 000	-	-	140000	-
NaOH-Verbrauch 10%ig	kg/h	-	-	9	-	-
Na ₂ S-Verbrauch	kg/h	-	-	0.45	-	-
Kochwasser nach Kohle	m ³ /h	-	-	-	-	70
<u>Verbräuche usw. für Synthese- anlage wie beim ersten Pro- jekt</u>						

Ofenkonstruktionen

1. Niederdruckplattenofen

Als erster Ofen wurde ein Niederdruckplattenofen von $0,5 \text{ m}^3$ Kontaktraum (Seite 106) erprobt, bei dem die Platten im Abstand von 10 mm voneinander angebracht sind und auf beiden Seiten der Platten Kontakt angeordnet ist. Zur Wärmeabfuhr sind die Platten auf senkrecht zu ihnen verlaufende Kühlrohre von 25 mm äusserem Durchmesser aufgebracht. Die Befestigung der Platten auf den Rohren erfolgt durch hydraulisches Aufweiten der Rohre bei 700 atü.

Die Befestigung der Platten auf den Rohren sieht äusserlich sehr gut aus. Die Beherrschung der Wärmeabfuhr war möglich, es zeigten sich aber in der Kontaktschicht mit normalen Betriebsthermoelementen messbare Temperaturunterschiede bis zu 12°C . Auf diese Erscheinung wird bei Besprechung des nächsten Ofens näher eingegangen.

Die Kühlung erfolgt durch verdampfendes Wasser, welches die Kühlrohre durchströmt und nach der Trennung von Dampf und Wasser in einer Obertrommel wieder dem Ofen zufließt. Die Thermosyphonwirkung des Wasserkreislaufes wird unterstützt durch eine Dampföse, welche in die Leitung vom Syntheseofen zum Dampfsammler eingebaut ist und die Funktion einer Umwälzpumpe erfüllt. Im Dampfsammler wird der überschüssige Dampf durch eine Kühlschlange, welche gleichzeitig die Konstanthaltung des Dampfdruckes und damit die Ofentemperatur übernimmt, kondensiert und über einen Kondensatpfad aus dem Kreislauf abgeführt.

Die Kühlung des Syntheserestgases mit dem Umsetzungsprodukt erfolgt ebenso wie bei allen anderen Versuchsofen durch indirekte Kühlung mit Wasser. Zur Abscheidung des Leichtflüchtigen ist der Plattenofen ebenso wie die anderen Versuchsofen mit einer Kondensieranlage ausgerüstet.

Die Entleerung des Ofens erfolgt durch Öffnen von Jalousien, auf denen der Kontakt ruht, und die durch eine Zugstange aufgeklappt werden. Die Schaltung des Syntheseofens im Rahmen der gesamten Anlage einschliesslich Gaserzeugung und Gasreinigung ist aus Seite 108 zu ersehen.

2. Druckplattenofen

Um Versuche unter erhöhtem Druck bis 20 atü durchführen zu können, wurde ein Plattenofen von 190 ltr. Kontaktraum in grundsätzlich gleicher Ausführung wie der Niederdruckplattenofen in ein druckfestes Gehäuse eingebaut (Seite 109). Die Wasserkühlung mit Thermosyphonwirkung unterstützt durch Einblasedampf und die Anordnung eines Dampfsammlers ist ganz ähnlich wie bei dem Niederdruckofen. Ebenso die Abfuhr des überschüssigen Kondensates aus dem Dampfsammler über einen Kondensstopf, wodurch der Wasserspiegel im Dampfsammler auf gleicher Höhe gehalten wird. Diese Anordnung zur Einregulierung des Wasserspiegels wurde bei allen anderen Versuchsofen mit Ausnahme der elektrisch beheizten beibehalten.

Der Druckofen hat im drucklosen Betrieb ebenso gut wie der Niederdruckplattenofen gearbeitet. Beim Übergehen auf Druckbetrieb hat der Ofen schon bei geringen Überdrücken von 2 - 5 atü versagt und ist durchgegangen, d.h. überwiegende Methanbildung. Diese Erscheinung ist nur so zu erklären, daß die Befestigung der Platten auf den Kühlrohren doch nicht ausreicht, um einen einwandfreien Wärmetransport von der Platte zum Kühlrohr zu gewährleisten. Die Temperaturdifferenz in der Platte zwischen der am weitesten vom Rohr entfernten Stelle und dem Rohr dürfte nach einer durchgeführten Berechnung nur 1°C betragen. Durch die schlechten Wärmeleitverhältnisse zwischen Platte und Rohr entsteht an dieser Stelle ein Temperatursprung, und die Übertemperaturen in der Kontaktschicht werden so hoch, daß der Ofen durchgeht.

Durch Herstellung einer metallischen Verbindung zwischen Platten und Rohr, evtl. durch ein Tauchverfahren oder durch Schweissung, könnte dieser Fehler beseitigt werden, und der Ofen wäre dann auch für Druckbetrieb geeignet.

Die Anordnung des Ofens in der Gesamtanlage ist ebenfalls aus Seite 108 zu entnehmen.

3. Einrohr-Kontaktöfen

Da die Plattenöfen der unter 1 und 2 beschriebenen Konstruktion für Druckbetrieb nicht geeignet sind, wurden insbesondere zur Durchführung von Druckversuchen Röhrenöfen gebaut.

a) Einrohröfen bis 25 atü

Um den Einfluss des Rohrdurchmessers studieren zu können, wurden für einen Betriebsdruck bis 25 atü Rohre von 25, 20, 15, 10 und 6 mm verwendet (Seite 111). Um die Rohre herum befindet sich ein druckfestes Gehäuse, ebenfalls für 25 atü geeignet, das über den Kontaktraum hinaus mit Wasser gefüllt und durch elektrische Beheizung auf Synthesetemperatur gebracht wird. Über dem Wasserraum befindet sich ein Dampfpolster von 300 mm Höhe. Da das Kontaktrohr ebenfalls durch diesen Dampfraum hindurchführt, findet dort die Aufheizung des Synthesegases auf Reaktionstemperatur statt. Diese Anordnung hat sich gut bewährt und wurde für alle stehenden Versuchsofen beibehalten. Die Abstrahlung des Ofens ist so gross und die durch die Reaktion erzeugte Wärme ist so gering, daß ständig geheizt werden muss. Ein Wasserstand gestattet die Beobachtung des Wasserspiegels im Ofen. Wasserverluste werden durch eine Speisevorrichtung ausgeglichen.

Die Abscheidung des Produktes durch indirekte Kühlung erfolgt in bekannter Weise.

Die Höhe der Kontaktschicht in den Versuchsofen ist 1-500 mm. Durch Verwendung eines anderen Mediums als Wasser im Heizmantel können Synthesetemperaturen bis 400°C in diesen Öfen erreicht werden.

b) Einrohröfen bis 200 atü

Für höhere Drucke bis 200 atü auf der Gasseite und 100 atü im Heizmantelraum wurden Öfen nach Seite 113 gebaut, grundsätzlich den gleichen Aufbau wie die 25-atü-Öfen haben und auch genau so betrieben werden. Der Heizmantel von 100 atü soll die Synthese bei 310°C unter Verwendung von Wasser im Mantelraum gestatten. Die Öfen wurden mit 16 mm lichtigem Durchmesser ausgeführt.

c) Einrohröfen für 100 atü mit Öleinspritzung

Zum Studium der Öleinspritzung in die Kontaktschicht unter Anwendung hoher Drucke bis 100 atü und bei grösserem Kontaktrohrdurchmesser wurde der Ofen nach Seite 114 gebaut. Der lichte Durchmesser des Kontaktrohres wurde mit 46 mm ausgeführt, der Heizmantel, der genau wie bei den bisher beschriebenen Öfen ausgebildet wurde, kann durch elektrische Beheizung bis 100 atü beansprucht werden, gestattet also bei Verwendung von Wasser Synthesetemperaturen bis 310°C.

Die Aufheizung des eingespritzten Öles erfolgt im Synthesofen in einer Schlange, welche durch die heisse Wand des Dampfraumes erwärmt wird.

4. Versuchsröhrenöfen

Diese Öfen stellen eine Weiterentwicklung der Einrohröfen dar, denn sie sind durch Parallelschaltung einer grösseren Anzahl Rohre (meist 19) von 15 mm lichter Weite in einem gemeinsamen Mantelrohr entstanden. Die Rohre sind stehend angeordnet und von einer verdampfenden Flüssigkeit umgeben. Die Öfen sind auf Gas- und Flüssigkeitsseite für 25 atü geeignet, können also bei Verwendung von Wasser im Mantelraum bis zu Synthesetemperaturen von 225°C betrieben werden. Auch bei diesen Öfen reicht die Wärmeentwicklung der Reaktion noch nicht zur Deckung der Wärmeverluste aus. Die Beheizung erfolgt aber nicht elektrisch, wie bei den Einrohröfen, sondern durch Einblasen von Dampf in den Wasserraum. Der im Ofenraum kondensierte Einblasedampf wird über einen Kondenstopf aus dem Wasserraum entfernt. Der Kondenstopf hält gleichzeitig den Wasserstand im Ofen auf gleicher Höhe. Der Kondensatstutzen befindet sich ungefähr $\frac{1}{2}$ mm unter dem oberen Boden des Ofens. Dadurch entsteht ein Dampfpolster von $\frac{1}{2}$ m Höhe. Ein Flüssigkeitsstand erlaubt die Kontrolle des Wasserspiegels. Öfen dieser Bauart sind mit 1 m (3 ltr. Kontakt), 4.5 m (13.5 ltr. Kontakt) und 10 m (30 ltr. Kontakt) Kontaktschichthöhe ausgeführt worden (Seite 116).

Ein Ofen der gleichen Bauart mit 15 Rohren, 15 mm lichten Durchmesser, 1 540 mm Länge wurde als liegender Ofen gefahren (Seite 117). Der Einblasedampf wurde durch ein Verteilerrohr über die ganze Ofenlänge zugegeben. Die Kondensatabfuhr erfolgte ebenfalls über einen Kondenstopf. Auch bei diesem Ofen wurde kein besonderer Dampfsammler angeordnet, sondern der Dampfraum in den Syntheseofen gelegt. Es mussten deshalb die 3 im Ofen oben liegenden Rohre abgeblindet werden, da sie, im Dampfraum liegend, zu geringe Kühlung gehabt hätten.

190000337

5. Grenzschichtofen

Der in den wärmetechnischen Berechnungen bereits beschriebene Ofen wurde entworfen, um gute Wärmeabfuhr auch bei sehr hohen Ofenleistungen, die aber im Betrieb nicht erreicht worden sind, zu ermöglichen. Er gleicht in allen Einzelheiten den unter 4 beschriebenen Röhrenöfen und unterscheidet sich von ihnen nur durch den geringen Kontaktrohrdurchmesser von 6 mm lichterweite. Bei 1.6 m Höhe der Kontaktschicht kann der Ofen in 153 Rohren 6.9 ltr. Kontakt in Pillen von 5 mm Durchmesser aufnehmen (Seite 119).

Das Füllen des Ofens erfolgt so, daß man die Pillen zuerst in Glasrohre von 6 mm Durchmesser einbringt, diese Glasrohre von 1.5 m Länge auf die zu füllenden Kontaktrohre aufsetzt und die Pillen einlaufen läßt.

Die Regeneration des Kontaktes geschieht zweckmässig im Ofen selbst und wird dadurch vorgenommen, daß man an Stelle von Wasser eine Mischung von Diphenyl und Diphenyloxyd in den Mantelraum einfüllt und durch eine elektrische, um den Kontakt herum befindliche Heizung den Ofen samt Diphenylbad auf die gewünschte Temperatur von 300 - 400°C bringt. Auch einige von den unter 4 beschriebenen Öfen sind mit solchen Zusatzheizungen ausgerüstet.

6. Stufenofen (Seite 120)

Eine Unterteilung des Kontaktes in 5 hintereinander geschaltete kurze Schichten von 30 cm Länge wurde im Stufenofen vorgenommen. Die Kontaktrohre des Ofens haben 8 mm lichte Weite und sind wie bei den anderen Öfen von verdampfendem Wasser umgeben, das hintereinander durch die 5 Stufen strömt. Dampf und Wasser trennen sich in einer Obertrommel, in welcher der Dampf an einer Kühlschlange kondensiert wird und in den Kreislauf zurückfließt.

Zur Unterstützung der Zirkulation wird auch hier an Stelle einer Umwälzpumpe Dampf durch eine Düse in die Leitung vom Ofen zur Obertrommel eingeblasen. Dieser Dampf wird ebenfalls durch Kühlung in der Obertrommel kondensiert und über einen Kondensopf aus ihr abgeführt.

Der ganze Aussenmantel des Ofens ist ausserdem elektrisch beheizt, damit in den Zwischenstücken zwischen den einzelnen Stufen keine Abkühlung des Gases unter die Synthesetemperatur eintritt. Zwischen den Stufen kann entweder Synthesegas und Produkt zur Untersuchung abgezogen und auch Gas zudosiert werden.

Die Abdichtung der einzelnen Synthesestufen gegen den Ofenmantel erfolgt durch je 4 Kolbenringe.

Vor dem Einsetzen des Stufenkörpers in den Ofenmantel müssen die Stufen mit Kontakt gefüllt werden. Zum Entleeren wird der Stufenkörper ebenfalls aus dem Mantelrohr herausgenommen.

7. Vierstufen-Röhrenöfen

Für einen Versuch mit 4 hintereinander geschalteten Stufen wurden Öfen mit 150, 40 und 12 ltr. Kontaktinhalt gebaut und einer der bereits unter 4 beschriebenen Öfen von 3 ltr. Inhalt als 4. Stufe gewählt. Die Öfen, die auf Seite 122, 123 u. 124 zu sehen sind, weisen keine grundsätzlichen Unterschiede gegenüber den bereits besprochenen Röhrenöfen auf.

8. Gasdosierung in Röhrenöfen

Der verschieden hohe Widerstand in den Rohren eines Röhrenofens bedingt bei den geringen Gasgeschwindigkeiten eine dem Widerstand proportionale Verschiedenheit in der Beaufschlagung der einzelnen Rohre. Um bei Versuchen diesen Unterschied im Widerstand weitgehend auszugleichen, wurde bei 2 der unter 4 beschriebenen Röhrenöfen vor jedes der 19 Rohre ein zusätzlicher Widerstand in Form einer Drosselvorrichtung geschaltet, deren Widerstand gross war gegenüber demjenigen der Kontaktschicht.

Die konstruktive Ausführung der Drosselvorrichtungen, die in eine gemeinsame Abdichtungsplatte über den Kontaktrohren eingebaut wurden zeigt Seite 126.

Berichtesammlung des Versuchs-

Bericht Nr.

3045-20

37/10

1. Versuch

2. Versuch

Projektbüro Op

Vertraulich

22. November 1936

Kalkulatorische Veranschlagung über den
veranschlagten Gestehpreis von
Paraffin aus Braunkohlenschiefer
nach dem Verfahren des Ammoniaklaboratoriums Oppen
(Dr. Keuncke)

ABFAHREND. VON LABORATORIUMSBEREICHEN.
(Stand vom Januar 1936)

AMMONIAKLABORATORIUMSBEREICH: 37 000 Tons Paraffin
Das entspricht 100 000 Tons Teer
bei ca. 18,5 % gewinnbarem Paraffin.

AMMONIAKLABORATORIUMSBEREICH: Mitteldeutschland.

Nachtrag zur Aktennotiz vom 22. III. 1936.

Durch Vermittlung von Herrn Dr. Hochschwender erhielten wir am 24. III. 36 eine Probe Brabag-Teer vom Werk Böhlen. Dieser Teer ergab etwa 12 % oxydierbares Paraffin. In der untenstehenden Tabelle sind die aus verschiedenen Teeren erhaltenen Paraffinmengen angeführt.

Teer	Destillation			Erhaltenes Paraffin		zusammen
	Vorlauf (b. 250°)	Destil- lations- verlust	Rück- stand	Weichparaf- fin Erst.-P. 37-40°	Hartparaf- fin Erst.-P. 50-53°	
Hefrag-Teer vom 12.8.35	35	3	5	6,2	8,6	14,8
Riebeck-Teer vom 10.9.35	32	2	4	7,5	11,2	18,7
Riebeck-Teer vom 11.12.35	33	2	2,5	6,5	8,5	15,0
Lurgi-Teer von Heddernheim	---	-	9	10,5	18,5	29,0
Brabag-Teer (Böhlen)	25	5	10	4,0	8,2	12,2

Keinwert

Aktennotiz.

200000343

Versuche zur Gewinnung von Paraffin aus Teeren.

S Zweck der Versuche war die Auffindung eines Verfahrens zur Gewinnung von für die Oxydation zu Fettsäuren und dgl. geeignetem Paraffin aus Teer. Die Versuche sollten die Unterlagen für eine Kostenschätzung liefern, wobei von dem Gedanken ausgegangen wurde, dem für die Hydrierung bestimmten Teer vor der Hydrierung Paraffin zu entziehen. Welchen Einfluß die Entziehung des Paraffins auf die Qualität der Hydrierprodukte hat, ist noch besonders zu prüfen. Ein derartiger Versuch wird s.Zt. von den Hochdruckversuchen lat ausgeführt. In diesem Zusammenhang interessiert insbesondere das Verhalten eines Teers in der Qualität wie er demnächst bei den Brabag-Werken zur Verarbeitung gelangen wird. Wir prüften die Entparaffinierung an den folgenden verschiedenen Teeren. Zu bemerken ist noch, daß es bei der Gewinnung von Paraffin für Oxydationszwecke nicht darauf ankommt, ein absolut weißes Produkt von möglichst hohem Schmelzpunkt zu erhalten.

Teer von Braunkohlen-Schmelzwerk, Hessen-Frankfurt A.G.	mit 16,5 % Paraffin
Teer von Riebeck, Probe 1 v.10.35	" 23,6 " "
" " " " 2 v.11.35	" 16,3 " "
Generator-Teer von Oppau	" 15,0 " "
Lurgi-Teer von Heddernein	" 31,5 " "

Die obengenannten Paraffingehalte wurden von Analytischen Laboratorien nach der Butanmethode festgestellt. Die bei Riebeck übliche Paraffinbestimmungsmethode mit Amylalkohol nach vorheriger Destillation

tion liefert kleinere Werte. Der Unterschied beruht wohl darauf, daß das mit Butanon abgeschiedene Paraffin noch Verunreinigungen enthält, andererseits werden bei der Amylalkohol-Methode niedermolekulare Paraffine, die für die Oxydation von besonderem Wert sind, nicht erfaßt. Die für Oxydationszwecke gewinnbare Paraffinmenge liegt zwischen beiden Werten.

Die Entparaffinierung der Teere gelingt am besten, wenn man sie zunächst destilliert. Die günstigsten Destillationsbedingungen in Bezug auf das bei der Destillation anzuwendende Vakuum und der Endpunkt der Destillation werden zweckmäßig für jeden Teer besonders ermittelt. Die Destillation soll einerseits so schonend ausgeführt werden, daß keine Paraffinverluste durch Krackung eintreten, insbesondere auch nicht durch zu langes Verweilen des Teers in der Destillationsblase, andererseits ist eine gewisse Zersetzung von Bitumen zur Erzielung eines gut filtrierbaren Paraffins und zur Erleichterung der Paraffinreinigung nötig. Bei der Destillation werde im allgemeinen so verfahren, daß die paraffinhaltigen Anteile in zwei Fraktionen aufgefangen wurden, von denen die eine das Weichparaffin, die andere das Hartparaffin enthält. Diese Fraktionen können nun direkt unter Kühlung mit einem Lösungsmittel versetzt und filtriert oder zentrifugiert werden. Man kann aber auch die Hauptmenge der öligen Bestandteile in Filterpressen entfernen und nur die Reste von Öl mit Hilfe von Lösungsmittel extrahieren. Im letzten Falle sind die aufzuwendenden Lösungsmittelmengen wesentlich geringer. Die aufzuwendenden Lösungsmittelmengen gehen aus dem beiliegenden Schema hervor. Sie ändern sich für jeden Teer etwas. Die Weichparaffinfraktion wird bei der Verarbeitung auf Temperatu-

ren von etwa -15°C , die Hartparaffinfraktion auf etwa 0°C gekühlt. Als Lösungsmittel haben sich besonders Aceton und Methyläthylketon bewährt, denen zur Erhöhung ihres Lösevermögens für Oele geringe Mengen Benzol, Toluol und dgl. zugesetzt werden können. Andere, sonst für die Abscheidung von Paraffin empfohlene Lösungsmittel wie Methylacetat, Trichloräthylen, Dichloräther, Furfurol, Kresol, Nitrobenzol, Anilin, Glykolmonoacetat usw. ergaben schwer filtrierbare Gemische, teils erschwert auch der hohe Siedepunkt die Abtrennung von den öligen Teerbestandteilen. Andere Lösungsmittel, wie Methylformiat, Isopropylalkohol haben zu geringes Lösungsvermögen für die Oele. Das bei Riebeck benutzte Gemisch von Alkohol und Benzol ist bei dem hier angewandten Verfahren dem Aceton ebenfalls unterlegen. Das Abtrennen des Oel-Lösungsmittelgemisches vom ausgeschiedenen Paraffin kann durch z.B. Filtrieren oder Zentrifugieren geschehen. Bei einer Uebertragung ins Große ist noch zu prüfen, ob die sonst zur Abscheidung von Paraffin technisch schon benutzte Drehfilter hier geeignet sind. Die erhaltenen Rohparaffine enthalten noch gewisse Mengen die Oxydation störende Bestandteile. Durch Nachbehandlung mit den üblichen Reinigungsmitteln, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Aluminiumchlorid läßt sich nicht immer eine völlige Reinigung erzielen. Es wurde gefunden, daß die störenden Bestandteile durch eine Voroxydation bei etwa 100° entfernt werden können. Das so behandelte Paraffin liefert dann bei der Oxydation helle Oxydationsprodukte, die sich gut auf Seifen und Säuren verarbeiten lassen.

Königs

Verarbeitungsschema für Braunkohlenschwefel

von Riebeck

Probe Nr. 1
v. 10.9.1935

Braunkohlenschwefel (Riebeck)
100 Teile

Destillieren

760 mm
100 mm
100 mm

Vorlauf 32 Teile	Paraffin- Masse I 31 Teile	Paraffin- Masse II 31 Teile	Restid. 4 Teile	Verlust 2 Teile
---------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------	-----------------------

Aceton
46 Teile
-15°
Filterieren

Aceton
93 Teile
0°
Filterieren

Weichparaffin
25 Teile

Öl
23,5 Teile

Öl
17,5 Teile

Rohes
Harzparaffin
93,5 Teile

Raffinieren

18,7 Teile

Harz-Paraffin
11,2 Teile

Inhalte - Übersicht .

Seite

I.) <u>Verbemerkungen u. allgemeine Voraussetzungen</u>	I
II.) <u>Zusammenfassung der Ergebnisse</u>	III
A) <u>Anlagekosten</u>	III
B) <u>Abhängigkeit der Anlagekosten von der gewinnbaren Paraffinmenge</u>	V
C) <u>Fabrikationskosten</u>	VI
D) <u>Fabrikationskosten der einzelnen Stufen</u>	VII
E) <u>Fabrikationskosten bei veränderter gewinnbarer Paraffinmenge</u>	VIII
F) <u>Gestehpreis des Paraffins</u>	IX
1) <u>Rohmaterialkosten</u>	IX
2) <u>Lösungsmittelverluste</u>	IX
3) <u>Umarbeitungskosten</u>	I
4) <u>Zusammenfassung (Gestehpreis)</u>	IX
III.) <u>Anhang . (Erläuterungen zu den einzelnen Stufen)</u>	1
1) <u>Teerdestillation</u>	
2) <u>Kälteanlage</u>	2
3) <u>Löse- und Kühlanlage</u>	
4) <u>Drehfilteranlage</u>	
5) <u>A-Kohle-Anlage</u>	3
6) <u>Verdampfer-Anlage</u>	
7) <u>Paraffinschmelzen, Vorverdampfen u. Austreiben</u>	4
8) <u>Kosten-Destillation</u>	
9) <u>Paraffinraffination</u>	5
10) <u>Lager</u>	
IV.) <u>Anlagen:</u>	
Anlage 1) <u>Fabrikationskosten zur Stufe I</u>	
2) <u>" " zu den Stufen II und III</u>	
3) <u>" " " IV " V</u>	
4) <u>" " " VI " VII</u>	
5) <u>" " " VIII " IX</u>	
6) <u>" " zur Stufe I</u>	
7) <u>Lohnstunden Verrechnung</u>	
8) <u>Energien</u>	
9) <u>Apparateverzeichnis und Anlagekosten.</u>	
<u>Rechnen:</u>	
Anlage 10 <u>Stoffbilanz nach Labor-Versuch</u>	
10a <u>" " als Kalkulationsgrundlage</u>	
11 <u>Fabrikationsschema</u>	
12 <u>Gestehpreise .</u>	

I. Verbesserungen
und allgemeine Vorkenntnisse.

Im Anschluß an die Artennotiz des Projektbüros Op. vom 13. XI. 35 sollten zu dem dort gegebenen ersten Versuch einer Kosten- schätzung die bisher vorliegenden Unterlagen für eine kalkulatorische Voruntersuchung ersichtlich gemacht werden. Die vorliegende Rechnung setzt voraus, daß die bisher nur im Laboratoriumsmaßstab gewonnenen Ergebnisse aus Chargen von je 1 bis 1,5 kg Teer, Paraffinmasse und Paraffin bereits einer Kalkulation für eine große Produktion zugrunde gelegt werden dürfen. Dies wäre in weiteren Versuchen bei einer Reihe von Fabrikationsprozessen im Laboratoriums- und technischem Maßstab noch zu erweisen.

Der vorliegenden Untersuchung kommt demnach nur die Aufgabe zu, einen Überblick über die Größenordnung der zu erwartenden Kostenanteile zu geben. Sie ist in erster Linie als kalkulatorische Hilfsmittel für eine weitere Entwicklung des Verfahrens gedacht. Fehlende Versuchsdaten wurden vorläufig durch die Annahme ergänzt, daß die technische Lösung einzelner Fabrikationsvorgänge von technischen Ausführungen für ähnliche oder verwandte Prozesse übernommen werden darf. Dies gilt n.B. besonders für die Verwendung von Drehfiltern bei der Trennung des ausgeschiedenen Paraffins von der tiefgekühlten Aceton-Paraffinöl-Lösung.

Eine Abänderung des hier untersuchten Verfahrens durch Einschalten einer Tiefkühlung mit Abpressen des ausgeschiedenen Paraffins in Filterpressen vor dem Acetonsaugsatz ist in Erwägung gestellt (Vgl. Bericht Dr. Keunecke v. 22.2.36). Dadurch ist ein Rückgang der Lösungsmittelverluste zu erwarten, die aber mit dem Ansteigen der Kosten für das Abpressen verbunden ist.

auf den Gestehpreis soll gegebenenfalls in einem Nachtrag behandelt werden.

Die allgemeinen Voraussetzungen für den Stoffumsatz ergeben sich aus der Stoffbilanz, Anlage 10, die sich auf Angaben von Herrn Dr. Keunecke und den genannten Bericht vom 22.2.35 stützt. Die bei dem vorliegenden Verfahren durch den Paraffingehalt des Teeres bedingte gewinnbare Paraffinmenge würde zu 18,7 %, bezogen auf das Gewicht des in die Teerdestillation aufgegebenen Teeres, angegeben. Diese Ausbringung bezieht sich auf einen von Riebeck am 10.IX.35 bezogenen Braunkohlenschwelter. Hier wurde eine ausbringbare Paraffinmenge von 18,5 % als Rechnungsgrundlage eingesetzt. Für kleinere gewinnbare Paraffinmengen, also bei geringeren Paraffingehalt des Teeres ist bei gleicher Paraffinproduktion mit einer größeren Teerdestillationsanlage zu rechnen. Falls sich die Paraffinfraktionen scharf genug trennen lassen, werden hierdurch nur die Anlage- und Betriebskosten der Teerdestillation und des Lagers beeinflusst, während die übrigen Kosten wie bei einer Ausbringung von 18,5 Gew. % annähernd unverändert bleiben.

Der Gestehpreis konnte damit in einfacher Weise in Abhängigkeit von der gewinnbaren Paraffinmenge ermittelt werden (vgl. die Tabellen 2, 5, 6 und 7). Reserven wurden bei den Anlagekosten nur in solcher Masse vorgesehen, daß eine Produktionszeit von 360 Betriebstagen pro Jahr wahrscheinlich einzuhalten wäre.

Die Energiepreise wurden in mittlerer Höhe für einen bekannten Standort in Mitteldeutschland mit verteilhaftem Bezug bezug wie folgt eingesetzt :

4) Vgl. Stoffbilanz, Anlage 10a, die als eigentliche Kalkulations-Grundlage dient.

Strom	z	1,50	je 100 kWh
Niederdruckdampf	"	2,50	je 1 t
Heisgas	"	6,--	je 1 Million Koal
gereinigtes Wasser	"	10,--	je 100 m ³
Flusswasser	"	1,20	je 100 m ³
Prosluft und Inertgas nach Schätzung.			

Die Löhne, Gehälter und Zuschläge, Reparaturkosten und Betriebsmaterial usw. wurden in ähnlicher Höhe wie in mitteldeutschen Anlagen angenommen. Für die jährlichen Amortisationen wurde 10 % des gesamten Anlagekapitals eingesetzt. Auf eine verschiedenartige Zuteilung der Zuschläge, Reparaturkosten usw. auf die einzelnen Fabrikationsstufen wurde in Anbetracht der vorläufigen Rechnung verzichtet.

Die wesentlichsten Voraussetzungen zu den einzelnen Fabrikationsstufen ergeben sich aus dem Anhang und den Anlagen 1 - 12 (vgl. Inhaltsübersicht).

II. Zusammenfassung der Ergebnisse.

A) Anlagekosten.

Unter den im Anhang und den Anlagen erläuterten Voraussetzungen ergeben sich aufgrund der Schätzung der Anlage 9 folgende Anlagekosten für eine Produktion von 77 000 Tafe (d.h. 102,8 Tafe) bei 360 Betriebstagen.

Tabelle 1Anlagekosten bei 18,5 % gewinnbarer Paraffinmenge.

	Anlagekosten RM		%
	ohne allg.-Anl.	mit allg.-Anl.	
1.) Teerdestillation für 200 000 Jato Teer	1 080 000.-	1 300 000.-	23,6
2.) Kälteanlage	375 000.-	450 000.-	8,1
3.) Lösen und Kühlen	430 000.-	520 000.-	9,5
4.) Drehfilter Anlage	485 000.-	580 000.-	10,6
5.) A-Kohle Anlage	245 000.-	295 000.-	5,4
6.) Verdampfer Anlage einschl. Acetonaustreibg. aus d. Paraff. Öl	405 000.-	485 000.-	8,8
7.) Schmelzen, Vorverdampfen u. Austreiben (für d. Paraff.)	220 000.-	265 000.-	4,8
8.) Aceton Destillation	130 000.-	155 000.-	2,8
9.) Paraffin-Raffination für 37 000 Jato Paraffin	300 000.-	360 000.-	6,6
10.) Lager	910 000.-	1 090 000.-	19,8
Sa. :	RM 4 580 000.-	5 500 000.-	100 %

Für allgemeine Anlagen wurde hier ein Zuschlag von etwa 20 % der Anlagekosten vorerst willkürlich angenommen. Dieser Zuschlag richtet sich nach den örtlichen Verhältnissen usw. und kann u.U. höher werden. Ob das Lager zu Lasten der Paraffinergänzung geht, oder ob dasselbe zum Teil zur angegliederten Hydrierung zu rechnen ist, wäre gegebenenfalls noch zu entscheiden.

B.) Abhängigkeit der Anlagekosten von der gewinnbaren Paraffinmenge:

Nimmt man an, daß sich die Paraffinfraktionen M I und M II (s. Stoffbilanz, Anlage 10) auch bei geringeren Paraffingehalt des Teeres durch schärferes Fraktionieren in der gleichen Zusammensetzung gewinnen lassen wie bei der zugrundegelegten Ausbeute von 18,5 Gew. %, so ist die Veränderung des Gestehpreises mit veränderter Ausbeute leicht zu erfassen. Es ändern sich auf diese Weise nur die Anlage- und Betriebskosten für die Teerdestillation und das Lager. Bei Vergrößerung der Teerdestillation würde das an sich schon große Lager vererzt nur in etwas geringerer Masse vergrößert als einem Lagerverrat von 10 Tagen entspricht. Eine zugrunde gelegte Fraktionierung auf gleichen Paraffingehalt der Paraffinmasse ist zwar wahrscheinlich möglich. Zur Sicherstellung der daraus gezogenen Schlussfolgerungen ist sie aber noch experimentell zu prüfen.

Der Einfluß der durch den Paraffingehalt des Schmelzteeres bedingten gewinnbaren Paraffinmenge auf die Anlagekosten, ergibt sich bei einer Paraffinproduktion von 57 000 Tonne mit den vorstehenden Annahmen in Million (M M) Mark aus der Tabelle 2 .

Tabelle 2.

Anlagekosten bei veränderlicher gewinnbarer Paraffinmenge.

Gewinnbare Paraffinmenge bes. auf Teer	10 %		15 %		18,5 %		25 %	
	MM	MM	MM	MM	MM	MM	MM	MM
Teerdestillation	2,29		1,59		1,90		1,25	
Lager	1,60		1,30		1,69		0,87	
Übrige Anlagen (unverändert)	3,11		3,11		3,11		3,11	
Gesamt Anlagekosten Million M .	7,0		6,0		6,7		5,2	

C.) Fabrikationskosten je 1 t Paraffin.

Mit den in den Anlagen 1 - 12 gegebenen Unterlagen errechnen sich die Fabrikationskosten je 1 t Paraffin bei 18,5 % gewinnbarer Paraffinmenge und einer Produktion von 57 000 Tonne Paraffin wie folgt:

Tabelle 3.Fabrikationskosten je 1 t Paraffin.

	Menge je 1 t	M/t	¢
Gehälter		1,32	ca. 1,8 ¢
Löhne	3,72 h/t	5,04	6,8 ¢
Energien			
Strom	KWh 237 KW	3,55	32,06
HD. Dampf	¢ 5,3 ¢	13,25	
Heizgas x)	1000Kcal 1617	10,90	
Speisewasser	¢ 1,8 ¢	0,18	
Flußwasser	¢ 200 ¢	2,40	
Preßluft etc.		1,78	
Betriebsmaterial		0,50	0,7 ¢
Reparaturen		14,12	18,9 ¢
Leber-Unkosten		0,42	0,6 ¢
Allg. Fabrikunkosten, Bürounkosten, Feuer- schutz		4,49	6,0 ¢
Steuern		1,78	2,4 ¢
Amortisation	10% v. 5,5 Mil- lion RM	14,86	19,9 ¢
<u>Fabrikationskosten, Sa.</u>	<u>M/t</u>	<u>74,59</u>	<u>100 ¢</u>

x) Eine Verwendung von Destillationsrückständen, deren Heizwert mit reichlichem Überschuß zur Heizung ausreicht, wurde aus Gründen der Sicherheit der Kalkulation nicht vorgesehen. Ebenso könnte ein Teil des Dampfes aus der Dehydrationswärme der Feuchtdistillation kostenlos gewonnen werden, da die erforderliche Apparatur (Anlage 9) eingesetzt ist. In den Fabrikationskosten ist jedoch keine Reserve enthalten.

**D.) Verteilung der Fabrikationskosten auf die einzelnen Stufen,
bei 18,5 % Paraffinausbeute, je 1 t Paraffin .**

Tabelle 4 .

Fabrikationskosten der einzelnen Stufen.

	Fabrikationskosten		Energiekosten allein	
	M/t	%	M/t	%
1.) Teerdestillation	21,27	ca. 28,5	11,83	37
2.) Kälteanlage	6,25	8,4	2,98	9,2
3.) Lösen und Kühlen	5,29	7,1	1,19	3,7
4.) Drehfilteranlage	7,44	10,0	2,58	8
5.) A-Kohleanlage	2,83	3,8	0,48	1,5
6.) Verdampfer-Anlage	10,72	14,4	6,61	20,3
7.) Paraffin Schmelzen etc.	3,84	5,1	1,28	4
8.) Aceton-Destillation	2,80	3,7	1,40	4,4
9.) Paraffin Raffination	6,01	8,1	2,89	9
10.) Lager	8,14	10,9	0,83	2,7
sa. <u>Fabrikationskosten</u> M/t	74,59	100 %	32,07	100 %

Da bei einer gewinnbaren Paraffinmenge von 18,5 % für 1 t Paraffin 5,4 t Teer zu destillieren sind, ist der Anteil der Destillationskosten je 1 t Paraffin relativ hoch. Vgl. auch Fußnote zu Tabelle 3 und Anlage 1 .

Der Anteil der Kosten für die Teerdestillation und das Lager sind bei gleicher Paraffinproduktion von der Menge des gewinnbaren, bzw. in Schmelzteer enthaltenen Paraffins abhängig. (s. Tabelle 5) .

E.) Abhängigkeit der Fabrikationskosten von der durch den Paraffin-
gehalt des Teeres bedingten gewinnbaren Paraffinmenge.

Dieselbe ist zum Teil bedingt durch die in Tabelle 2 ge-
nannten Anlagekosten. Nach einer überschlägigen Umrechnung er-
gaben sich die nachstehenden Fabrikationskosten (F - Sp) für 1 t
Paraffin.

Tabelle 5 .

Fabrikationskosten, abhängig von der gewinnbaren Paraffinmenge.

Gewinnbares Paraffin bez. auf Teer	10 %	12,5 %	15 %	17,5 %	18,5 %	20 %	25 %
F.Dp. für die Teerdestillation	46,20	34,40	27,50	22,90	21,27	20,10	17,00
F.Sp. für das Lager	11,48	10,33	9,44	8,94	8,14	7,94	7,59
Sa. F.Sp.für die übrigen Stufen (unverändert)	45,18	45,18	45,18	45,18	45,18	45,18	45,18
Sa. <u>Fabrikations-</u> <u>kosten</u> / je 1 t Par.	102,86	89,91	82,12	77,02	74,59	73,12	69,77

F.) Gestehpreis des Paraffins

1.) Rohtmaterialekosten.

Für die nachstehende Rechnung wurde vorläufig angenommen, daß der bei der Destillation gewonnene Vorlauf und das extrahierte Paraffinöl zum Teerpreise (s.B. an eine Hydrieranlage) ohne Wertsteigerung oder Wertminderung zurückgeliefert werden können. Das erhaltene Pech (ca. $\frac{4}{5}$ % des Teeres) wurde als Verlust gebucht, obwohl sein Heizwert mit erheblichem Überschuss ausreichen würde um den eingesetzten Verbrauch an Heizgasen ($\$ 10,90$ je 1 t Paraffin) einzusparen. Auch der bei der Paraffin-Raffination erhaltene Rückstand wurde als Verlust eingesetzt. Hinschließlich aller Verluste ergibt sich auf diese Weise von 100 Teilen Teer eine Rücklieferung von 30 Teilen Vorlauf und 41 Teilen Paraffinöl, also ein Verbrauch von 29 Teilen Teer für eine Erzeugung von 18,5 Teilen Paraffin. Das entspricht einem Teerverbrauch von 1,568 t je t Paraffin.

Setzt man den Teerpreis gleitend mit $\$ 55,-$ bis $\$ 75,-$ je t ein, so bewegen sich die Rohmaterialkosten zwischen $\$ 86,20$ und $\$ 117,70$ je 1 t Paraffin. Der Teerverbrauch von 1,568 t für 1 t Paraffin wurde auch bei veränderten Paraffingehalten im Teer bzw. bei anderen gewinnbaren Paraffinmengen vorläufig als unveränderlich angesehen, was noch durch Versuche zu belegen wäre.

2.) Lösungsmittelverluste.

Dieselben dürften s.Zt. als der unsicherste Teil der Kalkulation gelten. Mit Acetonverlusten hat man zu rechnen:

- 1) infolge nicht vollständigen Austreibens aus dem Paraffin und Paraffinöl,
- 2) durch Verluste bei der Acetondestillation u. -Verdunstung,
- 3) durch Verdunstungs- bzw. Leck-Verluste beim Lösen u. Waschen,
- 4) bei der Filtration (geschlossenes Drehfilter),
- 5) bei der A - Kohle - Absorption.

Von diesen Verlusten dürften sich nur die unter 1.) genannten ver-
ausbestimmen lassen. Die Verluste unter 2.) und 3.) dürften verhältnis-
mäßig gering zu halten sein. Die Verluste unter 4.) und 5.) sind kaum
veraus zu schätzen. Nach bekannten Zahlen anderer mit Lösungsmitteln
arbeitenden Betrieben sind Zahlen von 0,3 % (Ester Menge), 1 % und
mehr (Hydrosulfidbetrieb Ia) bekannt. Bei dem ähnlich arbeitenden
Kell - Schnitz-Verfahren (vgl. Besuchsbericht Dr. Zorn vom 14.II.35)
wurden 0,5 %, bezogen auf den Lösungsmittelkreislauf eingesetzt. Da
eigene Unterlagen fehlen, wurden die Lösungsmittelverluste gleitend
zwischen 0,3 % und 1,5 % eingesetzt. D.h. bei einem Aceton-Umlauf
(s. Stoffbilanz, Anlage 10) von 7,68fachen der Paraffinproduktion
ein Verbrauch von 23,1 bis 115,3 kg je 1 t Paraffin oder ein Kosten-
aufwand von $\text{M } 16,95$ bis $\text{M } 80,70$, wenn der Acetonpreis zu $\text{M } 70.-$ $\text{M } / \text{kg}$
eingesetzt wird.

Hieraus wird ersichtlich, daß es zur Erzielung eines verteil-
haften Gestehpreises notwendig ist, die Lösungsmittelverluste in er-
träglichen Grenzen zu halten. Die Tabellen 6 und 7 lassen den Ein-
fluss des Lösungsmittelverlustes auf die Unarbeitskosten bzw.
den Gestehpreis erkennen.

3.) Unarbeitskosten je 1 t Paraffin.

Aufgrund der genannten Unterlagen bestimmen sich zunächst die
Unarbeitskosten (U) in M / t Paraffin aus der Summe der Kosten für
die Lösungsmittelverluste (L.Bew.% der stündlich umlaufenden Menge)
und der Fabrikationspesen F. Da der Acetonumlauf lt. Stoffbilanz
(Anlage 10 bzw. 10a) 7,68 t je 1 t Paraffin und der Acetonpreis
 $\text{M } 70.-$ $\text{M } / \text{kg}$ eingesetzt wurde, so ergeben sich die Unarbeitskosten
U aus der Gleichung :

$$U = 53,8 \cdot L\% + F$$

oder aus der nachstehenden Tabelle 6 wie folgt :

Tabelle 6.

Unbearbeitungskosten je 1 t Paraffin abhängig von der gewinnbaren Paraffinmenge je 1 t Teer und von den Lösungsmittelverlusten.

Ausbeute t Paraffin/t Teer	10 %	12,5	15	17,5	18,5	20	25
Lösungsmittel- verlust L = 0,3 %	119,01	106,06	98,27	93,17	90,74	89,27	85,92
0,5 %	129,76	116,81	109,02	103,92	101,49	100,02	96,67
0,75 %	143,21	130,26	122,47	117,37	114,94	113,47	110,12
1 %	156,66	143,71	135,92	130,82	128,39	126,92	123,57
1,25 %	170,06	157,11	149,32	144,22	141,79	140,32	136,97
1,5 %	183,56	170,61	162,82	157,72	155,29	153,82	150,47

4.) Zusammenfassung (Gestehpreis) G in \mathcal{M} je 1 t Paraffin.

Er ergibt sich nach den vorstehenden Untersuchungen aus der Summe der Rohmaterialkosten (Teerkosten) und den Unbearbeitungskosten U. Demnach gilt :

$$G = 1,568 T + U$$

Hierin ist T der Teerpreis in \mathcal{M}/t . Die Unbearbeitungskosten U sind aus der schon gegebenen Gleichung zu ermitteln oder aus Tabelle 6 zu entnehmen. Mit einem vorläufig angenommenen mittleren Teerpreis von $\mathcal{M} 65.-/t$ frei Verbrauchsstelle und den entsprechenden Rohmaterialkosten von $\mathcal{M} 101,90$ je 1 t Paraffin ermitteln sich die Zahlen der nachstehenden Tabelle 7 und der Anlage 12 abhängig von der aus dem Teer gewinnbaren Paraffinmenge und den Lösungsmittelverlusten. Falls sich der angenommene Teerpreis um je $\mathcal{M} 1.-/t$ Teer ändert, so erhöht bzw. erniedrigt sich auch der Paraffingestehpreis in Tabelle 7.

in entsprechender Weise um $\text{M } 1,568$. Der Gestehtpreis für geschmolzenes Paraffin, frei Lager, ohne Emballagewerschleis kann aus Tabelle 7 entnommen werden.

Tabelle 7.

Gestehtpreis des Paraffins M/t Paraffin.

Gewinnbare Paraffinmenge bez. auf Teer	10 %	12,5 %	15 %	17,5 %	18,5 %	20 %	25 %
Lösungsmittel - Verlust x) $\Sigma = 0,3 \%$	220,91	206,96	200,17	195,07	192,64	191,17	187,82
0,5 %	231,66	218,81	210,92	203,82	202,39	201,92	198,57
0,75 %	245,11	232,16	224,37	219,27	216,84	215,37	212,02
1 %	258,56	245,61	237,82	232,72	230,29	228,82	225,45
1,25 %	271,96	259,01	251,22	246,12	243,69	242,22	238,87
1,5 %	285,46	272,51	264,72	259,62	257,19	255,72	252,37

x) bezogen auf den Lösungsmittelumlauf.

Der Gestehtpreis des Paraffins ist, wie auch aus Anlage 12 ersichtlich ist, am stärksten von den Lösungsmittelverlusten abhängig. Eine Verdoppelung des vielleicht als betriebmäßig ansiehenden Lösungsmittelverlustes von 0,5 % erhöhe den Gestehtpreis um $\text{M } 26,90/t$. Ein Rückgang der in der Stoffbilanz (Anlage 10) zugrunde gelegten gewinnbaren Paraffinmenge von 18,5 auf 12,5 % (also um 6 %), der wohl kaum in stärkerem Masse zu erwarten wäre, bewirkt eine Zunahme des Gestehtpreises von $\text{M } 15,32$. Eine Erhöhung des Teerpreises um $\text{M } 10.-/t$, die ebenfalls schon sehr beträchtlich wäre, bedingt eine Gestehtpreiserhöhung von $\text{M } 15,68$. Ein Bild von den verschiedenen Abhängigkeiten für den Gestehtpreis ergibt sich aus der graphischen Darstellung in Anlage 12.

H. Schmidt

200000359

III. Anhang.

Erläuterungen zu den einzelnen Stufen.

1.) Teerdestillation. Die sichere Ermittlung der Anlage- und Betriebskosten der Teerdestillation wird gegebenenfalls zweckmässig einer Lieferfirma auf diesem Sonderfachgebiete, z.B. Wilke, Braunschweig, übertragen. Nach Angabe von Dr. Willig sind hiesu genauere Angaben über die Siedekurve des Schwelteeres (nach Engler oder besser nach Messungen in der true boiling point - Apparatur) notwendig, die bei der vorläufigen Unkenntnis des in Betracht kommenden Ausgangsstoffes hier noch nicht vorliegen, z.B. über die Zusammensetzung:

Bensin	{	% Destillat bis S.P. 180°
		% " von S.P. 180°-200°
Paraffinfraktion	{	% " " S.P. 200°-325°
		besw. -350°
Rückstand	%	- von S.P. 350°-400°
		% Pech (n.Krümer-Sarnow, Erweichungspunkt).

Ferner sind notwendig Angaben über den Stockpunkt, den Wassergehalt und den Gehalt an festen Stoffen. Nur um ein vorläufiges Bild von den ungefähren Ausmassen der Anlage und der zu erwartenden Höhe der Betriebskosten schon jetzt zu gewinnen, wurde die Anlage überschlägig aufgrund des Fabrikationsschemas (Anlage 11) und des Apparateverzeichnisses (Anlage 9) geschätzt. Die von Herrn Dr. Willig genannten Kosten ähnlicher Anlagen liegen etwas niedriger als die hier erhaltenen Zahlen. Beim Entwurf wurde durch Annahme von 2mal je 3 hintereinandergeschalteten Kolonnen auf die Möglichkeit scharfer Fraktionierung und durch Vakuumdestillation in der zweiten und dritten Stufe auf schonende Destillation Wert gelegt. In den Betriebskosten wurde eine