

000930

3441 - 30/5.01 - 44

*Arten v. Feist*Aktennotiz

über die Besprechung mit

Verfasser: **Schuff**

Durchdruck an:

in **Holten** am **17.10.** 19**38**Anwesend: **Martin**
Alberts
v. Asboth
Gehrke
Neweling
Schuff**Bahr**
Feist
Weier
Roelen.
WilkeZeichen:
Schu./M.Datum:
10.11. 1938Betrifft: **Folgerungen aus den Erfahrungen mit Grossöfen der Drucksynthese.**

In Gefolge von Stillständen traten bei den Grossöfen Störungen auf, die sich darin äusserten, dass infolge gestörter Gasverteilung Kontraktion und Gasaufarbeitung nicht mehr oder nur durch ~~normale~~ Temperatursteigerung erreicht werden konnten. Es sei daran erinnert, dass diese früher bei Verwendung der staubhaltigen T-Kontakte in unserer Versuchsanlage in gleicher Weise auftraten, bei Verwendung von physikalisch einwandfreien Kontakten, wie T-Fadenkorn oder Mischkontakt neuerdings nicht mehr beobachtet werden.

Es liegt in der Eigenart der Drucksynthese, dass die vorzugsweise hochsiedenden Produkte unter Druck flüssig sind, es sich also praktisch um eine Synthese in flüssiger Phase über festangeordnetem Kontakt handelt. Die im Gegensatz zur drucklosen Synthese vorhandenen grossen Kondensatmengen erfordern offenbar bei der Drucksynthese und hier insbesondere bei einer Unterbrechung der Synthese besondere Beachtung.

Im Folgenden sind die Gesichtspunkte kurz zusammengestellt, die sich aus den bisherigen Erfahrungen mit den Grossöfen der Drucksynthese ergeben haben.

1.) Grundlegende Betrachtungen. Die abzuführende Kondensatmenge hängt ab vom Gasdruck und der Belastung.

- 2 -

Massgebend für den störungsfreien Ablauf im Rohr ist diejenige Kondensatmenge, die am Ende des Rohres d.h. dem abschliessenden Sieb auftritt. Nach Unterbrechung der Synthese wird das aus den oberen Kontaktschichten ablaufende Kondensat durch Oberflächenspannungen in den unteren Kontaktschichten festgehalten. Bei erneuter Gasbeaufschlagung wird der Durchgang in den einzelnen Rohren verschieden, da die Widerstände durch die festgehaltene Flüssigkeit verschieden sind. Beeinflusst wird diese Erscheinung durch die Kondensatmenge sowie durch Staubgehalt, Staubbildung infolge Abriebs des Kontaktes oder durch die Kontaktform selbst.

Vergleicht man Ofen 8 der Druckversuchsanlage mit Rohrelementen von 2,4 m und einem Betriebsdruck von 8 ata mit denen der Grossanlage von 4,5 m und 1 ata, so ergibt sich für die Grossöfen eine Erhöhung der Kondensatmenge im Einzelrohr von 128 %, davon 38 % (11 : 8) als Auswirkung der Druckerhöhung und 90 % (4,5:2,4) infolge Erhöhung der Rohrlänge. Es ergibt sich also das Bauart und bisherige Betriebsbedingungen den gefährlichen Rohrquerschnitt um mehr als das Doppelte an Kondensat belasten, was allein schon Ursache von Störungen sein kann.

2.) Massnahmen für den Grossbetrieb. Aus den angestellten Betrachtungen folgt, dass man die Kondensatmenge verringern und die Oberflächenspannung brechen muss.

a) Es ist vorgesehen mit 5 atü statt mit 10 atü zu arbeiten. Durch Drucksenkung auf 5 atü wird die Kondensatmenge um 25 % geringer als bei 7 atü d.h. die durch die grössere Rohrlänge bedingte grössere Kondensatmenge wird von 90 auf 65 % herabgedrückt. Eine gewisse Verringerung der Kondensatmenge ergibt sich bei Berücksichtigung der Tatsache, dass sich die Zusammensetzung der Produkte mit sinkendem Druck nach Leichtersiedenden verschiebt. Das Ausmass dieser Verschiebung ersieht man aus folgender Tabelle, die aus Ergebnissen des KWI zusammengestellt ist. Im Bereich von 5-10 atü ist diese Verschiebung gering z.B. von 7,5 auf 5 atü um 3 - 5 % bezogen auf das gesamte Produkt. In der Tabelle ist die Ölmenge hälftig verteilt auf Leichtersiedende und Schwersiedende

Gasdruck atü	0	5	7,5	10
g/Hm ³ Syg./Idg.	95/106	118/131	120/133	121/134
Paraffin Gew. %	11	36	42	45
Oel " "	37	34	31	30
Benzin " "	52	30	27	25
Par.+Oel " "	48	70	73	75
Benzin " "	52	30	27	25
Schwersiedendes	30	53	58	60
Leichtsiedendes	70	47	42	40

B) Als Hilfsmittel zur Brechung der Oberflächenspannung sollen die Rohre unten mit einer Schicht von indifferentem Material gefüllt werden z.B. Glasperlen. Diese Massnahmen wird an einem Block durchgeführt. Die praktisch nicht zu verhindernden Staubmengen werden in jedem Falle herausgespült, wobei die Glasperlen ein Verstopfen der Siebschlitze verhindern sollen. Da es nur auf die Brechung der Oberflächenspannung ankommt, kann die Schichthöhe der Glasperlen gering sein. Es sind zunächst 30 mm vorgesehen. Bei einem Preis von 3.-- RM pro kg. betragen die Kosten für eine Ofenfüllung 360.-- RM. Die Durchführung dieser Massnahme hängt von der Beschaffung des Materials ab.

c) Von den heute verfügbaren Kontakten erscheint der Mischkontakt 2-3 mm am besten geeignet und ist zunächst ausschliesslich für die Füllung der Drucköfen vorgesehen. Die Herstellung von Eirichkorn muss beschleunigt werden.

d) Ferner ist bei Stillständen in der Grossanlage vorgesehen, während des Kondensatablaufs eine Gasströmung aufrecht zu erhalten, die durch Entspannung des Endgases erreicht werden kann. Bei 10 atü Betriebsdruck beispielsweise stehen 100 m³ Gas im Ofen zur Verfügung, deren Entspannung entsprechend einer Strömungsgeschwindigkeit von 600 m³/h in etwa 10 Minuten zu erfolgen hätte. Dabei muss die Temperatur im Kontakt aufrecht erhalten werden, damit der Entspannung eine Verdampfung von Produkten d.h. ein Wärmeverbrauch verbunden ist.

e) Der zur Wärmeabfuhr nötige Wasserumlauf ist bei den Grossöfen in Ordnung, da bisher beim Anfahren keine Schwierigkeiten irgendwelcher Art aufgetreten sind. Wohl denkbar ist dagegen nach einem Stillstand, dass an den durch Kondensatablauf

freigelegten oberen Kontaktschichten bei plötzlicher Aufgabe der gesamten Gasmenge eine so starke Reaktion einsetzt, dass die Wärmeabfuhr unzureichend wird. Wir werden daher in der Grossanlage mit einer kleinen Gasmenge anfahren, bis der Wasserumlauf gewährleistet ist bzw. diesen Umlauf durch Aufheizdampf fördern.

3.) Weitere Vorschläge.

a) Eine gleichmässige Gasbeaufschlagung der Rohre nach Stillständen kann durch Erhöhung des Vorwiderstandes mittels Drosselvorrichtungen über jedem Rohrelement erzwungen werden, da hierdurch die Widerstände in den einzelnen Elementen relativ gering werden. Diese Vorrichtung besteht aus einer Kappe, die durch einen Aluminiumring gegen das äussere Rohr und den konischen Schaft der Kappe abdichtet. Die Kappe hat eine der gewünschten Drosselung entsprechende seitliche Bohrung. Ein Ofen soll versuchsweise mit solchen Kappen ausgerüstet werden. Die technische Ausführung dieses Vorschlages für alle Grossöfen dürfte auf Schwierigkeiten stossen.

b) Die Aufrechterhaltung einer Strömung im Ofen bei Stillständen kann auch durch Fremdgas erfolgen, z.B. N_2 oder H_2/N_2 . Dieser Vorschlag scheidet aus im Hinblick auf die Beschaffung und Stapelung dieser Gase, sowie auf die Vielzahl der Öfen, auf die eine Verteilung in kurzer Zeit praktisch unmöglich ist.

c) Es wurde weiterhin vorgeschlagen, bei Stillständen sämtliche Öfen auf dem Weg über die Endgassammelleitung mit einer geeigneten Oelfraktion zu füllen. Die Stapelung des Oels muss in einem entsprechend grossen Behälter und seine Förderung durch eine Dieselpumpe erfolgen. Die Ausführung dieses Vorschlages dürfte ebenfalls auf praktische Schwierigkeiten stossen.

Holtum, den 26. Oktober 1938.
 KB. BG. Schu./Htg.

Herrn Direktor A l b e r t s !

Betr.: Betrachtungen und Vorschläge aus den bisherigen Erfahrungen mit den Grossöfen der Drucksynthese.

Die Störungen bei den Grossöfen traten stets im Gefolge von Stillständen auf und äusserten sich darin, dass infolge gestörter Gasverteilung Kontraktion und Gasaufarbeitung nicht mehr oder nur durch anormale Temperatursteigerung erreicht werden konnten. Es sei daran erinnert, dass diese früher bei Verwendung der staubhaltigen ThO_2 -Kontakte in unserer Versuchsanlage in gleicher Weise auftraten, bei Verwendung von physikalisch einwandfreien Kontakten, wie ThO_2 -Fadenkorn oder Mischkontakt neuerdings nicht mehr beobachtet wurden.

Es liegt in der Eigenart der Drucksynthese, dass die vorzugsweise hochsiedenden Produkte unter Druck flüssig sind, es sich also praktisch um eine Synthese in flüssiger Phase über fest angeordnetem Kontakt handelt. Die im Gegensatz zur Normaldrucksynthese vorhandenen grossen Kondensatmengen erfordern offenbar besondere Beachtung bei einer Unterbrechung der Synthese. Sie nehmen ausserdem an mit der Länge der Syntheseröhre und mit dem Druck an und werden sich bei staubhaltigen Kontakten besonders unangenehm auswirken. Die Länge der Syntheseröhre als solche spielt natürlich keine Rolle, wenn ihre Gasbeaufschlagung getrennt erfolgt, wie es bei den Versuchen des KWI. und der Lurgi der Fall ist. Bei gemeinsamer Gassuführung für viele Syntheseröhre ist bei Verstopfungen die Gasverteilung praktisch ein für alle Mal gestört und die Verstopfungen werden um so eher auftreten, je grösser die Rohrlänge ist, da der Abrieb der Kontakte beim Einfüllen d.h. die Staubmenge gleichzeitig mit der Kondensatmenge bei der Synthese grösser wird. In diesem Sinne spielt die physikalische Beschaffenheit der Kontakte eine noch ausschlaggebendere Rolle als bei der Normaldrucksynthese.

Im folgenden sollen nun die Gesichtspunkte kurz zusammengestellt werden, die sich aus den bisherigen Erfahrungen mit den Grossöfen der Drucksynthese und den eben angestellten Betrach-

tungen ergeben einschliesslich der in verschiedenen Besprechungen gefusserten Vorschläge zur Drucksynthese.

1.) Die Langlochziebe bieten bei der Eigenart der Lagerung des Kontaktes eine gefährliche Querschnittsverengung für den Gas- und Produktdurchgang, sodass Verstopfungen auftreten können durch paraffinhaltigen Staub. Die Auswirkung der Länge der Syntheserohre wurde im Vorhergehenden besprochen. Die Lagerung des Kontaktes auf einer Schicht von gröberem indifferentem Material, wie Glasperlen bedeutet im Vergleich zur direkten Auflage des Kontaktes in jedem Falle eine Verbesserung. Vorgesehen ist eine Schichthöhe von 50 mm und ein Durchmesser der Glasperlen von 6 mm. Pro Ofen sind dann erforderlich etwa 200 kg. (Pr a: RA. 2,50).

2.) Für die Füllung der Grossöfen ist zunächst Mischkontakt normaler Herstellung und Siebklasse 2-3 mm vorgesehen. Die Herstellung von Hirchkorn soll beschleunigt werden.

Hinsichtlich der Einfüllung soll beachtet werden, dass durch leichtes Klopfen in jedem Rohrelement der Kontakt nach Möglichkeit bis unter das Wasserverbindungsrohr absinkt. Diese Massnahme ergibt sich aus den Beobachtungen an Ofen 134, wo eine Reihe von Rohren oben durch Kohlenstoff verstopft waren.

3.) Im Sinne der Behebung der Ursachen für die Verstopfung der Rohrelemente ist eine Reihe von Abänderungen der vorgesehenen Fahrweise erörtert worden.

Die an sich grossen Kondensatmengen sind beim Vergleich der Ofenräume von Normaldruck- und Niederdrucksynthese bei letzterer um 30% grösser, falls in beiden Fällen die gleichen Produkte entstehen würden. Tatsächlich ist die Hauptmenge bei der Normaldrucksynthese niedrig siedendes Material, befindet sich also unter Synthesebedingungen im Dampfzustand. Eine Verringerung der Kondensatmenge soll nun zu etwa 50% dadurch erfolgen, dass das Synthesegas nur auf 5 atü in der 1. Kompressorstufe gebracht wird. Dabei muss die Verdopplung der Gaseschwindigkeit als ein weiteres günstiges Moment beachtet werden.

Die Verstopfungen der Rohre bei Stillständen werden weiterhin mit grosser Wahrscheinlichkeit vermieden werden können, wenn eine Gasströmung in dem Kontakt während oder zumindest im Anfang des Stillstandes aufrecht erhalten wird. Praktisch kann das durch eine langsame Entspannung des Gasdruckes über das automa-

tische Entspannungsventil in der Endgasleitung bis zu einem gewissen Grade erreicht werden. Rechnungsmässig stehen bei 10 atm maximal 150 m^3 Gas im Ofen, deren Entspannung in etwa 10 Minuten erfolgen müsste, um eine $1000 \text{ m}^3/\text{h}$ entsprechende Strömungsgeschwindigkeit zu haben.

Die Aufrechterhaltung einer Strömung mit Fremdgas wie H_2 oder H_2/N_2 scheidet aus, einmal im Hinblick auf Beschaffung und Stapelung, in erster Linie aber auf die Vielzahl der Öfen, auf die eine Verteilung in kurzer Zeit unmöglich ist.

Es ist weiterhin möglich, die Öfen zunächst bei niederem Druck z. B. 2 atm einzufahren.

Ferner könnte die gesamte Druckanlage unter vollem Druck mit dem inertreicheren Gas der Stufe II gefahren werden, während das Gas der Stufe I nur die drucklose Anlage durchfließt.

Auch die Belastung der Drucköfen könnte ohne Schwierigkeit ausserordentlich gesteigert werden, sodass ein Teil der Drucköfen bei verhältnismässig schlechter Gasaufarbeitung doch eine gute Ofenleistung ergibt und ein inertreicheres Synthesegas für die übrigen Drucköfen in Stufe II schafft.

4.) Im Hinblick auf die Hauptreaktionszone, die in der oberen Kontaktschicht liegt, kann der Wasserumlauf gewährleistet werden durch Einführen von Aufheissdampf während der Anfahrperiode.

~~5.) Zum Nachweis der Verstopfung mit Paraffin wird der Ofen 131 (mit Mischkontakt 1-2 mm) extrahiert und wieder angefahren.~~

6.) Weiterhin wird der Ofen 133 extrahiert und zur Entleerung vorbereitet. Vorher werden die Siebklappen besichtigt und der Zustand des Kontaktes festgestellt.

7.) Vom Block 14 soll ein Ofen mit Mischkontakt gefüllt werden (Normalkorn 2-3 mm oder zweckmässiger Eirichkorn) und nach den angeführten verschiedenen Überlegungen zur Verbesserung zunächst ein weiterer Versuch in Betrieb genommen werden. (Glasperlenkontrolle des Wasserumlaufs mit Thermometern an verschiedenen Stellen. Anfahren mit möglichst niederem Druck. Normaler Fahrdruck 5 atm. Bei Stillständen Gasentspannung. Bei Verstopfungen Extraktion. Evtl. Beaufschlagung mit grossen Gasmengen).

8.) Für längere Stillstände wurde vorgeschlagen, die Öfen über die Endgasleitung bis zur "Verstopfungszone" mit einer geeigneten Oelfraktion zu füllen. Die Stapelung des Oels muss wegen der freien Zuführung in einem Hochbehälter erfolgen. Auch hier

wird eine gleichmässige Verteilung auf die Vielzahl der Öfen praktisch undurchführbar sein.

9.) Die Verbesserung der Gasverteilung durch eine zusätzliche Drosselung in jedem Einzelrohr kann auf folgende Weise erreicht werden. Auf jedes Rohr wird eine Kappe aufgebracht, die durch einen Aluminiumring gegen das äussere Rohr und den konischen Schaft der Kappe abdichtet. Die Kappe hat eine der gewünschten Drosselung entsprechende seitliche Bohrung. Dem Vorwiderstand gegenüber sind die Widerstände in den einzelnen Kontaktrohren so gering, dass eine gleichmässige Beaufschlagung der Rohre erzwungen wird.

10.) Alle Verbesserungen, die Aussicht auf Erfolg haben, müssen erprobt werden, da nach Erfahrungen im Laboratorium sowohl für die Normal- als auch Niederdrucksynthese ziemlich sicher feststeht, dass mit zunehmender Verkleinerung des Kontaktkornes als Folge der besseren Gasverteilung die Aufarbeitung des Gases im gleichen Ofenraum und damit die spezifische Ausbeute in einer Synthesestufe besser wird, eine Bedingung, die nach unseren Erfahrungen und Überlegungen zunächst noch ausscheidet. Vielmehr scheint nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse ein Korn unter 2-3 mm für die Füllung nicht ratsam zu sein.

11.) Hinsichtlich des Einflusses der Rohrlänge wird der weitere Vorschlag gemacht, versuchsweise einen Ofen nur mit einer Kontaktschicht von 2,5 - 3,0 m zu fahren, da nach den Erfahrungen der Versuchsanlage bei dieser Schichthöhe keine Störungen nach Stillständen beobachtet wurden. Die Dosierung der pro Rohrelement nötigen Kontaktmenge ist praktisch durchführbar.

12.) Es sind Versuche vorgesehen mit Doppelrohrelementen (Länge 4,5 m), von denen 4 Stück in einem Dampfmantel angeordnet werden. Die Gasszuführung kann getrennt oder gemeinsam erfolgen. Die Rohre haben ausserdem in Abständen von 1,5 m Bohrungen, die zur Entnahme von Gasproben dienen und uns eine Kenntnis über die Gasaufarbeitung in Abhängigkeit von der Kontakthöhe bei der Drucksynthese geben sollen.

Ausserdem werden Vergleichsversuche angestellt mit einer feinen Kornfraktion in einem Doppelrohrelement mit einem Ringraum von etwa 1 mm Stärke und einem solchen von 10 mm Stärke, sowie mit einer ausgesprochen groben Kornfraktion in einem Element mit der normalen Ringraumstärke von 10 mm.

13.) Hinsichtlich der Konstruktion wurde schon erörtert, die Ofenöhhe in 2 Stufen zu unterteilen, mit getrenntem oder gemeinsamen Wasserkreislauf. Der Ablauf des Kondensates der 1. Stufe muss durch einen eingebauten Trichter nach aussen erfolgen. Die 2. Ofenstufe erhält alsdann ein inertreicheres, aber kondensatfreies Gas. Bei entsprechenden Abmessungen der beiden Ofenstufen dürfte die bisher vorgesehene zweistufige Aufarbeitung des Gases in einem einzigen derartigen Aggregat möglich sein.

14.) Die Erfahrungen mit einem H_2 -reicheren Synthesegas, das dem Ofen 134 kurzzeitig zugeführt wurde, lässt auf eine grössere Stabilität der Drucksynthese hinsichtlich der Vergasung schliessen. Hier könnte die Veränderung des Verhältnisses $CO : H_2$ in Synthesegas im Sinne eines geringeren H_2 -Gehaltes vorteilhaft erscheinen.

Die Zusammenstellung erfolgte in gemeinsamer Besprechung der Unterzeichneten. Wie eingangs betont, soll sie die von verschiedenen Seiten und in verschiedenen Besprechungen erörterten Vorschläge und Verbesserungsmöglichkeiten schriftlich festhalten.

Zu Punkt 3.) Absatz 6.

Dasselbe kann auch durch eine grössere Menge inertreichen Kreislaufgases erreicht werden. Für einen derartigen Versuch ist ein Injektor bereits bestellt.

Ddr. Neweling,
 Meier
 Schuff.