

Buhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt. T.E.B. Assb. / Vg.

Oberhausen-Holten, den 18. März 1928

1172

Prüfung
Min. Assb.

27

Herrn Prof. Dr. Martin.

Anbei gebe ich Ihnen eine Ausarbeitung von Herrn Schur.
Es handelt sich um einen neuen Vorschlag, der vermutlich
sehr gut durchgearbeitet ist. Es wird sich vielleicht erge-
ben, zu prüfen, ob diese Gedanken nicht zweckmäßig zu einer
Patentanmeldung führen sollten.

Dr. Martin

201097
Oberh.-Holtten, den 25. Februar 1941

1171

Herrn
von A s b o t h *by*

Vertraulich!

Betr.: Vorschlag eines neuartigen Kontaktofens.

Die bisherigen Kontaktöfen führen die entstehende Reaktionswärme durch Wärmeübertragung an in einfachen oder Lamellen-Kühlrohrsystemen siedende Flüssigkeiten ab. Hierbei treten die bekannten Schwierigkeiten auf:

- a) um die Reaktionswärme abzuleiten, kann die Reaktion nicht bei einer eindeutig bestimmten günstigen Temperatur erfolgen, sondern nur innerhalb eines für die Wärmeab-
leitung im Kontaktraum erforderlichen Temperaturinter-
valles,
- b) es ist konstruktiv verhältnismässig kostspielig die erwünschte gleichmässige Kontaktschichtdicke und not-
wendige Kühlflächengrösse für ein schmales Temperaturin-
tervall einzuhalten.
- c) die Kontakteinfüllung- und Entleerung ist verhältniss-
mässig umständlich.

Die von Ihnen gewünschte Durchrechnung der Verhältnisse, die sich ergeben würden, wenn man in den Kontaktöfen die Reaktionswärme ohne Kühlrohrsystem durch Erwärmung des Gases aufnimmt, wobei dem Sy-Gas eine entsprechende Menge Inert-
gas beigemischt werden müsste, um die eintretende Temperatur-
erhöhung innerhalb der für die Reaktion zulässigen Tempera-
turbandbreite zu halten, reichte ich Ihnen mit meinem
Bericht vom 6.1.1941 ein. Es ergab sich hierbei, dass der
Inertgaszusatz bei einer m.E. schon gross angenommenen
Temperaturbandbreite von 40°C (Reaktion zwischen 160° und
 200°C) etwa das 24-fache des Sy-Gases beträgt, bei einer
Bandbreite von 20°C also das 48-fache.

Die starke Verdünnung der Sy-Gas-Konzentration müsste bei
diesem hohen Kreislaufgasanteil aber eine erhebliche Druck-

erhöhung fordern, um durch gleiche Häufigkeit der Gasstöße zwischen den Reaktionspartnern zu einem gleichem Umsatz zu gelangen. Ferner geht, wie im obigen Bericht ausgeführt, die Reaktionswärme für die Dampferzeugung verloren und sinkt der Heizwert des Restgases auf einen verschwindenden Bruchteil seiner derzeitigen Höhe.

Da erfahrungsgemäss der Inertgasgehalt in den erprobten Grenzen ohne Einfluss auf den Ablauf der chemischen Reaktion im Ofen als solche ist, und da die Na₂S-Synthese zeigt, dass selbst ein Schwimmen des Kontaktes im Oel den Reaktionsablauf nicht behindert, ist zu erwarten, dass auch eine Variation des Anteils dieser Komponenten unter dem physikalischen Gesichtspunkt der Ableitung der Reaktionswärme die Reaktion selbst nicht beeinflusst.

Ich schlage Ihnen deshalb vor, die Reaktionswärme im Ofen durch Verdampfung einer direkt in das Sy-Gas fein zerstäubt eingespritzten oder ihr beigemengten Flüssigkeit aufzunehmen.

Das Sy-Gas müsste dann vor seinem Eintritt in den Kontakt-raum mit dem Dampf der Einspritzflüssigkeit, etwa gesättigte kettenförmige oder cyklische Kohlenwasserstoffe, Wasser oder eine andere geeignete Flüssigkeit, gesättigt und mit der nebelförmig zerstäubten Flüssigkeit in erforderlichen Masse aufgeladen werden.

Die Vorteile dieses Verfahrens dürften m.E. sein:

- a) Die Reaktion findet praktisch bei einer genau festliegenden Temperatur statt, weil kein Temperaturgefälle im Kontakt-raum für die Wärmeableitung notwendig ist, sie ist deshalb wahrscheinlich leichter in etwa gewünschte Bahnen lenkbar
- b) Die Öfen sind konstruktiv unvergleichlich einfacher und billiger, da die Einbauten für die Kühlrohrsysteme in ihrer bisherigen Form fortfallen.
- c) Die Kontakteinfüllung- und Entleerung gestaltet sich entsprechend einfacher.

Die Wahl der Einspritzflüssigkeit hängt natürlich von ver-

1173

schiedenen Faktoren ab.

Wasser hat eine etwa 6 mal so grosse Verdampfungswärme wie Oel. Dafür muss man aber bei höheren Reaktionstemperaturen mit sehr schnell ansteigenden Drücken arbeiten.

Der Sättigungsdruck des Wassers steigt im Temperaturgebiet von 180 - 260° C, von 10 ata auf 48 ata, der des Oeles viel weniger, beim $C_{10}H_{22}$ z.B. nur von 1,0 auf 3,5 ata.

Oel lässt sich durch Pumpen, wie sie für Brennstoffeinspritzungen bei Diesel-Motoren gebraucht werden bei 350 at Pumpendruck auf eine mittlere Tropfengrösse von ca. 0,001 mm ϕ zerstäuben, bei 150 at auf ca. 0,002 mm ϕ .

Ich glaube nicht, dass eine derart feine Zerstäubung notwendig ist, es ist aber hieraus ersichtlich, dass sich eine beliebig innige Mischung der Einspritzflüssigkeit mit dem Gas erreichen lässt.

Als Ausführungsbeispiele habe ich je einmal die Verhältnisse für eine Niederdrucksynthese mit Oeleinspritzung und für eine Drucksynthese mit Wassereinspritzung durchgerechnet und die Öfen roh entworfen. Bei der Drucksynthese habe ich mit der ^{bei}Eisenkatalyse auftretenden max. Temperatur von 260° C gerechnet, um durch die beiden Ausführungsbeispiele die beiden Grenzfälle einzuschliessen.

Die Kühlsysteme zum Niederschlagen der Dämpfe der Einspritzflüssigkeiten habe ich in beiden Fällen in den Öfen verlegt. Sie könnte natürlich genau so gut auch gesondert für sich neben dem Ofen angeordnet sein. Das würde durch die Möglichkeit der Zusammenfassung der Kühlsysteme mehrerer Öfen einer Stufe insbesondere vielleicht beim ND-Verfahren gewisse Vorteile bieten, während aber beim Druckverfahren der Wassereinspritzung hierfür wiederum dickwandige Gefässe erforderlich wären, die zu dem noch säurefest ausgekleidet sein müssten. Insbesondere würde aber die nachfolgend angenommene Schaltweise mehrerer Stufen (vergl. Zeichnung Be 7.069) dann weniger beweglich sein. Um schliesslich einen Überblick über die tatsächliche Ersparnis gegenüber den bisherigen Ofenkonstruktionen zu haben, dürfte die gewählte Konstruktion auch anschaulicher sein.

101100

1174

Bei den vorgeschlagenen Syntheseöfen mit Nebelverdampfung steigt das "Inertgasvolumen" während es bei den bisherigen Öfen seinen Absolutbetrag nach konstant blieb. (Unter Inertgasvolumen ist hier auch das Volumen des Einspritzflüssigkeitsdampfes mit verstanden) In Zeichnung Be 7.062 habe ich das Umsatzschema für die Synthese mit Oelnebelverdampfung dargestellt, in Zeichnung Be 7.068 dasjenige für Wassernebelverdampfung. Da der Reaktionsverlauf diffusionsabhängig ist, würde im Idealfall der Intergasanteil entlang der gezeichneten Idealkurve verlaufen müssen. Bei Ablauf der Reaktion in einem einzigen Ofen würde sich die für einstufigen Betrieb gezeichnete Linie ergeben. Bei Unterteilung der Reaktion in so viele Stufen ergäbe sich die eingetragene Endkurve, und bei vierstufigem Betrieb der farbig unterstrichene Linienzug. Hierbei würden alle Öfen der vier Stufen etwa die gleiche Reaktionswärmebelastung haben.

Beim ND-Syntheseverfahren (Zeichnung Be 7.063 und zugehörige Ofenzeichnung Be 7.065) brauchten wahrscheinlich keine säurefesten Materialien verwendet werden, es sei denn, dass die verwendete Einspritzflüssigkeit die Kohlensäure und die entstehenden org. Säuren löst.

Beim HD-Syntheseverfahren mit Wassernebelverdampfung, (Zeichnung Be 7.064 und zugehörige Ofen- und Nebelaufladegefäßzeichnung Be 7.067 und Be 7.066) muss dagegen in allen gasberührten Teilen säurefestes Material oder ein säurefester Überzug (Emaille) verwendet werden, da schon die eingespritzten Wassernebel die freie Kohlensäure z.T. lösen. Die Verwendung eines Röhrenkühlers im Syntheseofen dürfte mit Ausnahme der dadurch gegebenen direkten Dampfgewinnung im Ofen selbst keinen weiteren Vorteil haben, da der niedergeschlagene Dampf ohnehin abgeführt werden muss.

Die Ausnutzung der Reaktionswärme zur Dampferzeugung dürfte m.E. beim ND-Syntheseverfahren mit Nebelverdampfung einen grösseren Wirkungsgrad zeigen als beim Hochdruckverfahren. Wegen der hier grösseren Wärmeverluste im Wasserkreislauf.

Der Arbeitsdruck im Ofen ergibt sich aus der Summe der

201101

1175

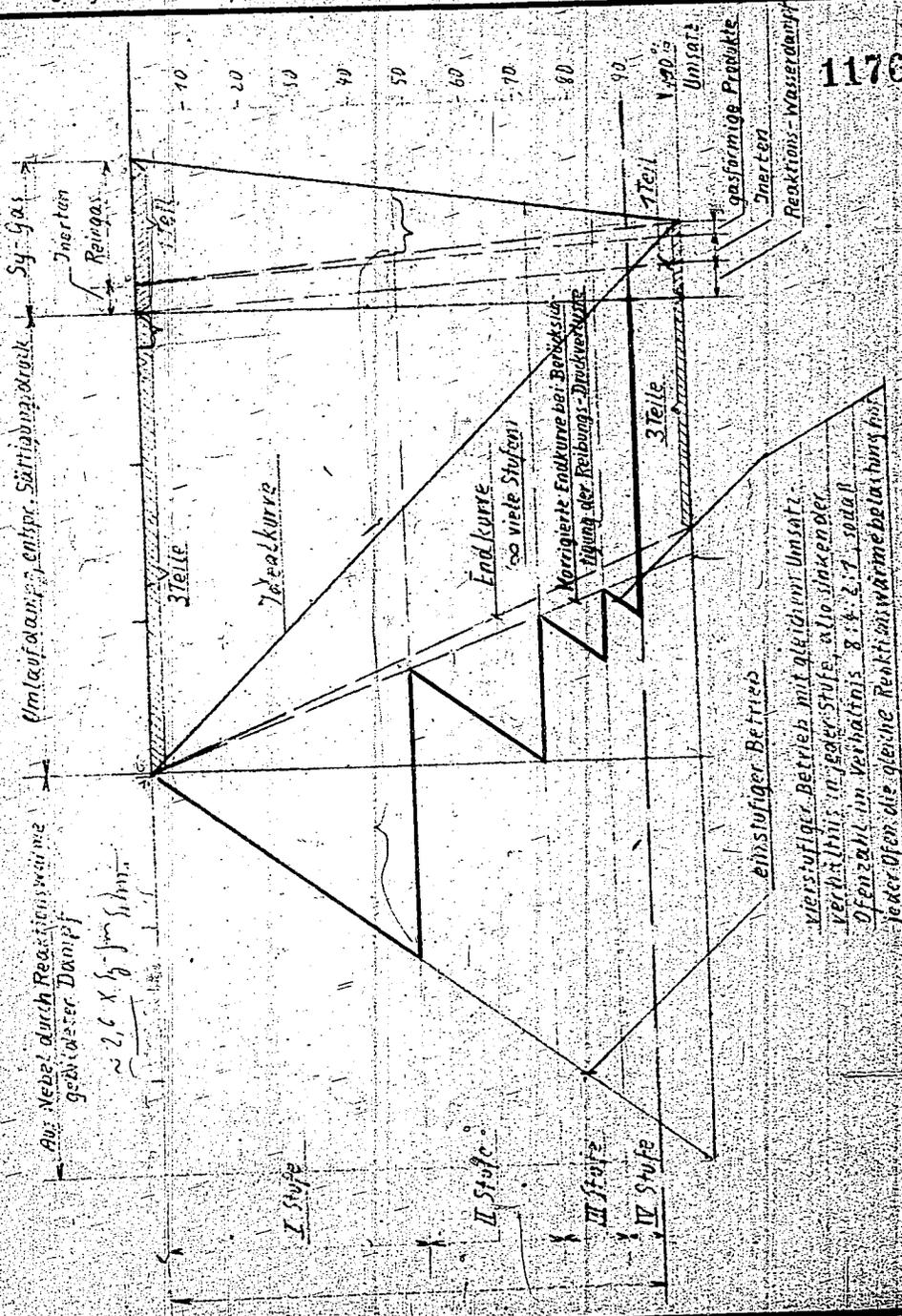
Partialdrucke des Flüssigkeitsdampfes und des Synthesegases. Nimmt man in Anlehnung an die Synthese mit Kreislaufführung an, dass ein Verhältnis Sy-Gas/Flüssigkeitsdampf = $1/3$ zulässig ist, so ergibt sich für den HD-Ofen bei 260° C ein Arbeitsdruck von $18 + 48 = 66$ ata, für den ND-Ofen ein solcher von $1 + 3,5 = 4,5$ ata.

Bei den entworfenen Öfen wurde angenommen, dass das Gas nach Durchlaufen einer Stufe nur von dem überflüssigen Dampfgehalt befreit wird und ohne in einer Kondensation abgekühlt zu werden gleich anschliessend in die nächste Stufe eintritt. Selbstverständlich kann auch eine Kondensation mit anschliessender Dampf- und Nebelaufladung wie vor der ersten Stufe zwischengeschaltet werden, wobei dann die Nebelaufladung im Oberteil des Ofens der vorhergehenden Stufe fortfällt. Es handelt sich bei den ausgearbeiteten Vorschlägen ja lediglich um eine Veranschaulichung des Prinzips, während für die Diskussion der tatsächlichen Ausführung insbesondere erst geklärt werden müsste, welche Flüssigkeit für dieses Verfahren erwünscht ist.

Schmitt

Bemerkung: gewähltes Beispiel: 1 Teil Sy-Gas, 3 Teile Sulf-Dampf

25.2.41 / Jhm.



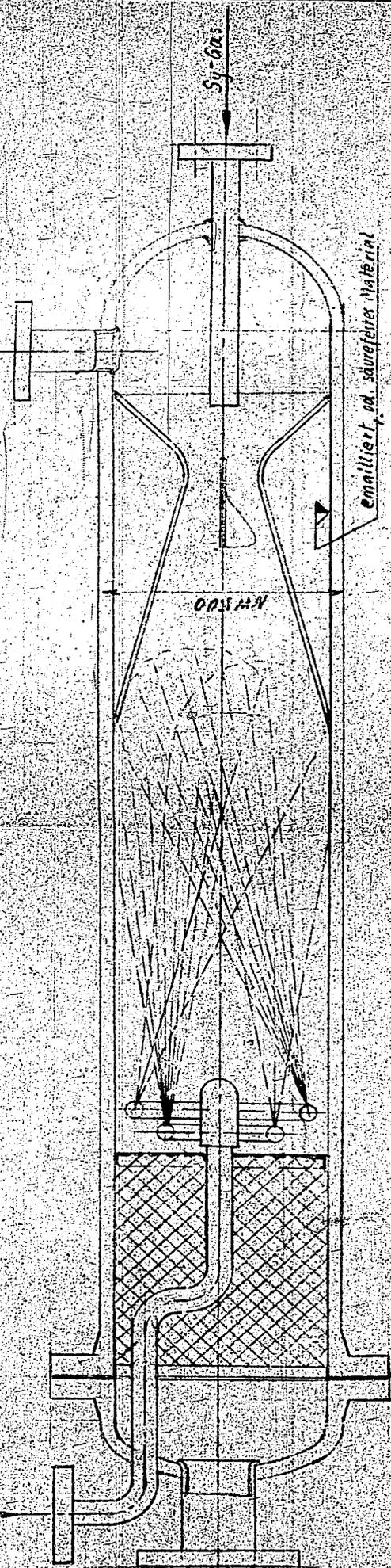
vierstufiger Betrieb mit gleichem Umsatz
Verhältnis in jeder Stufe, also in allen der
Ofenzahl im Verhältnis 8:4:2:1 so daß
jeder Ofen die gleiche Reaktionswärme beibringt

101104

Hochdruckwasser zur Nebelinspritzung

Dampf zur Sättigung des Sy-Gases

1178



gleichen Prinzip für d

Wasserdampfgesättigtes, nebelbeladenes Sy-Gas zur Reaktion

Teilzeichnung Nr.	Werkstoff

Datum	Name	Anschlußzeichnung
27.11.1946	W. H. H. H.	

Ruhrchemie A.G. Oberhausen-Merken

H-D Nebelaufbauegerät für Sy-Gas

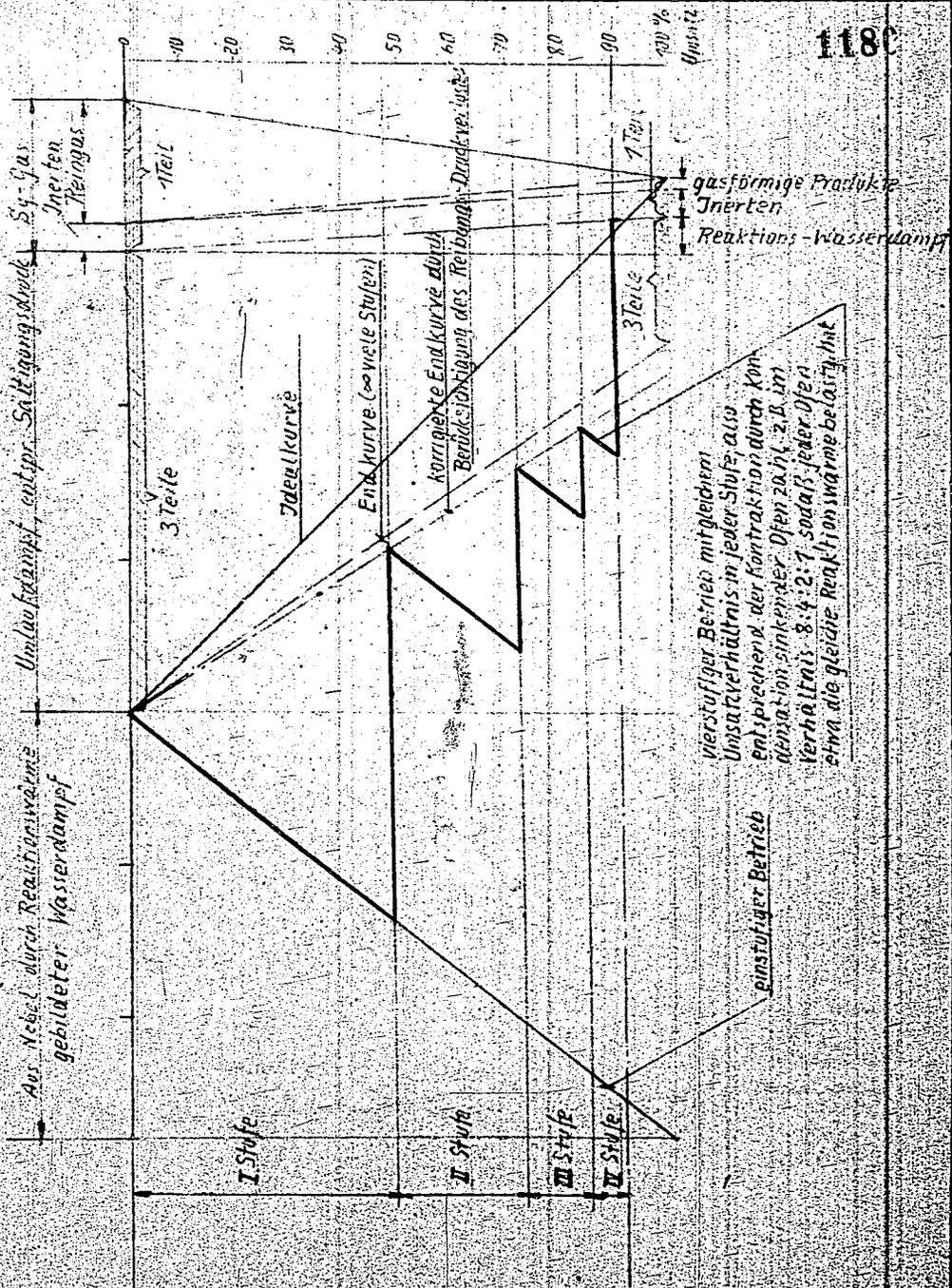
Nr. 8.11.9.46

Arbeits Nr.

Erstellt durch

Bemerkung: gewähltes Beispiel: 1 Teil Sy-Gas, 3 Teile Wasserdampf

23. 11. 1911



vierstufiger Betrieb mit gleichem Umsatzverhältnis in jeder Stufe, also entsprechend der Kontraktion durch Kontraktion sinkender Ofenzahl, z.B. im Verhältnis 8:4:2:1, sodass jeder Ofen etwa die gleiche Reaktionswärmebelastung hat

1180

Bemerkung: wahlweise Schottung des einen od. anderen Blockes zu I Stufe u. Einsatz des Reserveofens an beliebiger Stelle möglich

1181

