

Ammoniaklaboratorium Oppau

Journal-Auszug Nr. 241

vom 25. März 1941

Herrn Kpl. Ing. Wisenta
2. Vork.

100000424

2463

Dr. Döll:

Betrachtungen über die Wärmeverhältnisse bei der Kohlenwasserstoff-
synthese nach F. Fischer.

BAG Target

2463 - 0/4. C3

BAG Target
2463 - U/4.03

100000425

Betrachtungen über die Wärmeverhältnisse bei der Kohlenwasserstoff-
synthese nach F.Fischer.

Inhalt

	Seite
I. Die Strömung im kontaktgefüllten Rohr.	1
II. Die Wärmeleitfähigkeit im Kontaktrohr der Fischer-Synthese.	12
III. Die Fischer-Synthese vom Standpunkt der Wärmelehre.	24

gez. S. Wies

100000426

ONIAKLABORATORIUM OPPAU

den 25. März 1940

Ge.

Betrachtungen über die Wärmeverhältnisse bei der Kohlenwasserstoff-
synthese nach F.Fischer.

Einleitung.

Es gibt wohl wenige technische katalytische Prozesse, bei denen die Wärmefrage eine so entscheidende Rolle spielt wie gerade bei der Fischer-Synthese, so entscheidend deshalb, weil hier eine ungenügende Beherrschung der Wärmeverhältnisse im Kontaktröhre eine starke Veränderung der anfallenden Produkte sowohl in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht herbeiführt und damit das wirtschaftliche Arbeiten einer solchen Anlage in Frage stellt.

Die vorliegende Abhandlung stellt einen Versuch dar, vom Standpunkt der Wärmelehre in diese Verhältnisse bei der Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd + Wasserstoff einzudringen.

100000427

BAG Target

2463 - U/4.03

NIKLABORATORIUM OPPAU

den 25. März 1940

Ge.

Betrachtungen über die Wärmeverhältnisse bei der Kohlenwasserstoff-
synthese nach F.Fischer.

Einleitung.

Es gibt wohl wenige technische katalytische Prozesse, bei denen die Wärmefrage eine so entscheidende Rolle spielt wie gerade bei der Fischer-Synthese, so entscheidend deshalb, weil hier eine ungenügende Beherrschung der Wärmeverhältnisse im Kontaktröhre eine starke Veränderung der anfallenden Produkte sowohl in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht herbeiführt und damit das wirtschaftliche Arbeiten einer solchen Anlage in Frage stellt.

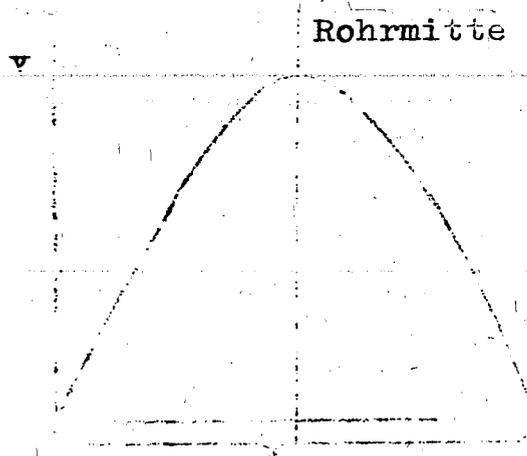
Die vorliegende Abhandlung stellt einen Versuch dar, vom Standpunkt der Wärmelehre in diese Verhältnisse bei der Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd + Wasserstoff einzudringen.

I. Die Strömung im kontaktgefüllten Rohr.

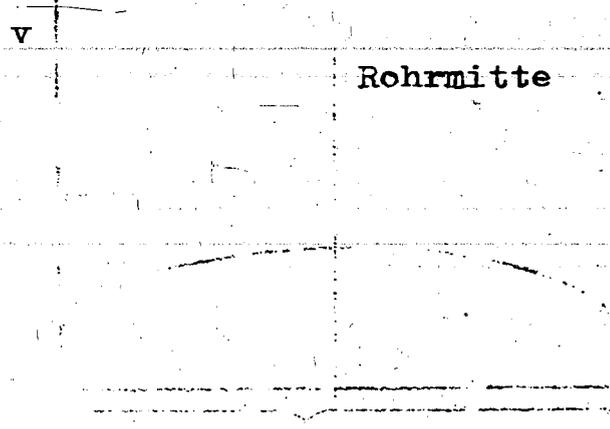
Im Zusammenhang mit dem Studium der Wärme- und Temperaturverhältnisse im Syntheserohr bei der Fischer-Synthese war es notwendig, sich mit der Strömung im Kontaktrohr zu befassen. Bekanntlich ist der Wärmeübergang zwischen zwei Medien abhängig von ihrem Bewegungszustand gegeneinander, so daß für die Beurteilung des Wärmeübergangs und damit auch der Wärmeleitfähigkeit im Inneren des Syntheserohres die Kenntnis der Strömungsverhältnisse erforderlich ist.

Die beiden qualitativ verschiedenen Strömungsarten aller Flüssigkeiten und Gase sind die laminare und turbulente Strömung; dazwischen gibt es praktisch alle möglichen Übergänge.

Ein anschauliches Bild von dem unterschiedlichen Wesen der beiden Strömungsarten gibt die Geschwindigkeitsverteilung des strömenden Mediums im Rohr, wie sie von folgenden beiden Diagrammen dargestellt wird:



Rohrdurchmesser
laminare Strömung



Rohrdurchmesser
turbulente Strömung

100000429

BAG Target

2463 - U/4.03

- 2 -

Bei der laminaren Strömung findet eine geradlinige Fortbewegung der Teilchen nur in Richtung des Gasstromes statt. Infolge der Reibung nimmt die Geschwindigkeit des strömenden Mittels, z.B. des Gases, von den äußeren Zonen nach innen stark zu und man kann näherungsweise das strömende Gas in Zonen von verschiedenen Geschwindigkeiten aufteilen, derart, daß außen eine Schicht mit der Geschwindigkeit $v = 0$ und zentral die Schicht mit der größten Geschwindigkeit liegt, ohne daß diese Schichten untereinander in nennenswerter Wechselwirkung stehen.

Im Gegensatz dazu findet bei einem turbulent strömenden Gas nicht nur eine Teilchenbewegung in der Bewegungsrichtung statt wie bei der laminaren Strömung, sondern auch eine in seitlicher Richtung. Aufgrund dieser der turbulenten Strömung eigentümlichen Mischbewegung wird ~~eine praktisch gleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung über den gesamten Querschnitt im Rohr geschaffen.~~

Betrachtet man diese Verhältnisse in Hinsicht auf das Temperaturgefälle, das sich im strömenden Medium ausbildet, wenn es als Wärmeüberträger oder zur Wärmeabfuhr dient, so kommt man zu einem ähnlichen Ergebnis: Das Temperaturgefälle darin wird mit zunehmender ~~Wirbelbewegung (--- zunehmende Turbulenz)~~ immer flacher und das strömende Medium wird schließlich über den gesamten Strömungsquerschnitt ~~praktisch die gleiche Temperatur annehmen.~~

Nach dem eben Gesagten ist demnach der Grad der Turbulenz ein Maß für die Güte des Wärmeüberganges und damit für den Grad des Temperaturausgleiches im Kontaktröhre.

Zur Beurteilung dieser Verhältnisse ist es daher notwendig, sich Kenntnis über die Strömungsverhältnisse im kontaktgefüllten Rohr zu verschaffen.

Diesem Zwecke dient eine Methode, die aus der Messung des Druckabfalls im durchströmten Rohr Schlüsse auf den Strömungszustand im Rohr erlaubt.

Versuchsordnung und Meßmethodik sind sehr einfach: In einem gasdurchströmten, mit Kontakt gefüllten Rohr wird der Druckabfall in einem bestimmten Abschnitt in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit - oder einer linearen Funktion davon - mit Hilfe eines Differenzmanometers gemessen, das je nach den auftretenden Drucken mit Öl oder Quecksilber gefüllt ist. Zur Messung der hindurchgeströmten Gasmenge dient eine Gasuhr.

Die Auswertung der Meßergebnisse¹⁾ geschieht graphisch, wie es in der Arbeit von Danköhler geschehen ist.²⁾

Diese an sich einfache Meßmethode fußt in ihrer Anwendung auf zwei Grundgesetzen der Strömungslehre:³⁾

1) Bei rein laminarer Strömung ist der Druckabfall in einem durchströmten Rohr der linearen Strömungsgeschwindigkeit direkt proportional:

$$\Delta P \sim v \quad (\Delta P = \text{Druckabfall in einem bestimmten Intervall} \\ v = \text{lineare Strömungsgeschwindigkeit}). \quad 1)$$

2) Bei turbulenter Strömung besteht eine quadratische Abhängigkeit:

$$\Delta P \sim v^2. \quad 2)$$

Um auch das Übergangsgebiet von laminarer zu turbulenter Strömung mitzuerfassen, kann man sich der allgemeineren Formel für den Druckabfall bedienen:

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{l}{d} \cdot \varrho \cdot \frac{v_0^2}{2} \quad 3)$$

λ = Proportionalitätsfaktor, seinerseits noch abhängig von v_0 .

ϱ = Dichte des strömenden Mittels.

l = Rohrlänge.

d = Rohrdurchmesser.

v_0 = mittlere lineare Geschwindigkeit.

Führt man statt v_0 das in der Zeiteinheit durch den Querschnitt strömende Gasvolumen G ein

$$v_0 = \frac{G}{r^2 \pi} \quad (r = \text{Rohrradius})$$

so ist
$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{l}{d} \cdot \varrho \cdot \frac{G^2}{2r^4 \cdot \pi^2}$$

1) Die Meßergebnisse für ein Beispiel finden sich im Anhang.

2) Literaturzitate am Schluß der Arbeit.

3) Siehe Brandtl-Tietjens II, S.19-20.

4) Dieses wird bei den Versuchen gemessen.

2463 - U/4 C3

Faßt man nun alle für eine bestimmte Versuchsanordnung konstanten Glieder und λ in ψ zusammen, so ist

$$\Delta P = \psi \cdot G^2$$

100000431

Daraus ergibt sich $\psi = \frac{\Delta P}{G^2}$

4)

Man erkennt nun ohne weiteres, daß die Gleichungen 1) und 3) nur in Einklang zu bringen sind, wenn für den Fall der laminaren Strömung in die allgemeine Formel für den Druckabfall (3) v_0 noch im Nenner von λ enthalten ist, d.h. daß 4) umgekehrt proportional v_0 ist. Deshalb ist ψ zunächst keine Konstante. Erst im turbulenten Gebiet wird λ und damit auch ψ eine Konstante.

Die Darstellung geschieht im doppelt logarithmischen Koordinatensystem. Trägt man $\log \psi$ gegen $\log v_0$ bzw. $\log G$ graphisch auf, so wird sich, solange noch laminare Strömung vorliegt, eine um -45° geneigte Gerade ergeben, dagegen erhält man bei turbulenter Strömung eine Parallele zur $\log v_0$ - bzw. $\log G$ -Achse. Auf diese Weise läßt sich die Geschwindigkeit, bei der Turbulenz beginnt - die kritische Geschwindigkeit - als Schnittpunkt zweier Geraden erkennen.

Da die Geschwindigkeit für verschiedene Korngrößen sowie für verschiedene Gase außerdem auch noch temperatur- und druckabhängig ist, führt man (nach Damköhler¹⁾) zweckmäßig als Bezugsgröße für die graphische Auswertung die Reynold'sche Zahl ein (Re).²⁾ Sie vereinigt diese sämtlichen Einflüsse zu einer einzigen Größe und stellt so die Verhältnisse auf eine einheitliche und allgemeine Grundlage.³⁾ Es ist:

$$Re = \frac{v_0 \cdot d_k}{\nu} \quad 5)$$

Hierin bedeuten:

- v_0 = lineare Geschwindigkeit im leer gedachten Raum
- d_k = mittlerer Korndurchmesser
- ν = kinematische Zähigkeit²⁾.

1) G. Damköhler, Z.f. Elektr. Chem. 44 (1938) 196.
 2) Siehe Fußnote nächste Seite!
 3) Dabei wird die Annahme gemacht, daß die für andere Verhältnisse aufgestellte Formel auch für kontakterfüllte Räume Geltung hat.

In Hinsicht auf die anschließende Diskussion der experimentellen Ergebnisse kann also gesagt werden: Die zunehmende Neigung der Kurve in einem bestimmten Bereich ist ein Maß für die erreichte Wirbelbildung im strömenden Medium. Trägt man G (oder irgendeine lineare Funktion von G , z.B. Re) auf der Abszisse und auf der Ordinate ψ auf und ist dann das Verhältnis der erhaltenen Achsenabschnitte, die durch Verlängerung der jeweils erhaltenen Geraden bis zum Schnitt mit den Koordinatenachsen entstehen, $1 : 1 (= 1)$, so bedeutet dies: laminare Strömung. Alle im folgenden angegebenen Zahlen beziehen sich auf den Quotienten aus dem Abszissenabschnitt und dem Abschnitt auf der Ordinate. Mit wachsendem Quotienten geht zunehmende Wirbelbildung einher. Läuft schließlich die Gerade im Grenzfall parallel zur Abszisse (Quotient = ∞), so ist volle Turbulenz erreicht. Nach Damköhler soll dieser Fall praktisch schon bei einem Verhältnis $4 : 1 (= 4)$ erreicht sein.

Die aus den Messungen erhaltenen Ergebnisse werden durch die Figuren im Anhang dieser Arbeit wiedergegeben.

Anmerkung zu Seite 4 (Fußnote 2):

- 1) Re = Reynold'sche Zahl, dimensionslose Kennziffer der Strömungslehre.
- 2) Die Zähigkeit wird in den verschiedenen Hand- und Lehrbüchern in verschiedener Weise angegeben.

	Dimension
1. Dynamische Zähigkeit η	$g \cdot sec^{-1} \cdot cm^{-2}$
2. Zähigkeit (Landolt-Börnst.) η	$g \cdot sec^{-1} \cdot cm^{-1}$
3. Kinematische Zähigkeit ν	$cm^2 \cdot sec^{-1}$

Durch die folgenden Beziehungen lassen sie sich ineinander umrechnen:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \text{wobei } \rho = \frac{\text{spez. Gew.}}{\text{Erdbeschl.}}$$

Außerdem ist $\nu = \frac{\eta}{\rho}$

	Dimension
Spez. Gew.	$g \cdot cm^{-3}$
Erdbeschl.	$cm \cdot sec^{-2}$

Für Luft ($10^{\circ}C$, 760 mm Hg) ist z.B. $\nu = 0,14$
 Für CO/H_2 -Gemisch (32 % CO) $\nu = 0,34$.

Mit verschiedenen Rohrweiten und Glasperlen verschiedener Größe¹⁾ waren zunächst Versuche ausgeführt worden (Figur 1), teils mit Luft, teils mit CO/H₂-Gemisch.²⁾

Deutlich prägen sich die Knicke der Kurven bei $Re = 8$ und um $Re = 70$ aus. Der Knick bei $Re = 8$ ist infolge ungünstiger experimenteller Verhältnisse nur einmal in den Meßbereich gekommen. Bei den Versuchen mit kontaktgefüllten Rohren lag er öfter im Meßbereich der Versuchsanordnungen.

Folgende Bereiche sind zu unterscheiden:

1. Laminare Strömung: Quotient = 1,0

$Re = \rightarrow 8$

2. Übergangsbereich: Leichte Wirbelbildung, Quotient = 1,4

von $Re = 8$ bis $Re = 70$

3. Turbulente Strömung: Quotient $\sim 3,0$

$Re > Re_{krit.}^{3)} = 70$ bis 80

~~Dieser letzte Befund (3.) bestätigt die Vermutungen Damköhlers, der aus eigenen und fremden experimentellen Ergebnissen für $Re_{krit.}$ ungefähr 70 bis 80 forderte.~~

Die Versuche wurden dann auf Rohre, die mit unregelmäßig geformten Kontakten gefüllt waren, ausgedehnt (Fig.2).

Zum Unterschiede gegen die erste Versuchsreihe ist hier nicht Re auf der Abszisse aufgetragen, sondern die lineare Geschwindigkeit v_0 , da ein mittlerer Korndurchmesser d_k nicht so einfach festzulegen war.

Der Grund ist der folgende: Im ersten Falle wurde als Rohrfüllung Glaskugeln benutzt, die alle gleiche Gestalt und praktisch gleiche Durchmesser nach allen Richtungen besaßen. Die Festlegung des für die Berechnung von Re notwendigen mittleren Korndurchmessers d_k war daher einfach und eindeutig. Bei der benutzten Kontaktkörnung waren beide

1) Durchmesser: 2,6, 5,4 und 8,5 mm. Rohrweite 0,85, 1,2, 1,57 u. 2,4 cm

2) CO-Gehalt = 32 %.

3) $Re_{krit.}$ ist die Zahl oberhalb der Turbulenz auftritt.

Bedingungen (gleiche Gest. + gl.Ø) nicht erfüllt. Es lagen Splitterstücke aller Formen vor, die in den verschiedenen Richtungen unterschiedliche Durchmesser zeigten. Die Abmessungen schwankten in dem Bereich von etwa 0,1 - 3,0 mm.

Um aber hinsichtlich der Definition der Korngröße hier zu einer An-
gleichung an die oben erhaltenen Versuchsergebnisse zu kommen, würde folgender Weg eingeschlagen: Durch Zählung wurde die Teilchenzahl/cm³ (Z) festgestellt,¹⁾ und die tatsächliche Raumerfüllung durch den Kontakt mit Hilfe einer Flüssigkeit bestimmt. Das vom Kontakt tatsächlich genommene Volumen (V) wurde dann gleichgesetzt dem Produkt aus der Teilchenzahl Z und dem Volumen eines Teilchens, wobei für dieses zunächst kugelförmige Gestalt angenommen wird.

Es ergibt sich also aus dem statischen Versuch:

$$V = Z \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot r^3 \quad 6)$$

Daraus ergibt sich r:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V}{Z \cdot 4 \cdot \pi}} \quad 7)$$

Für den eben erwähnten Kontakt, errechnet sich nach dieser Methode der, ^{nach 7)} mittlere Durchmesser 2 r/wie folgt:

Es war: $V = 0,5 \text{ cm}^3$

$Z = 1100$

Nach Formel 7) ist:

$$2 r = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V}{Z \cdot 4 \cdot \pi}} = 0,096 \text{ cm}$$

Aus dem Strömungsversuch läßt sich d_k bestimmen, da Re für den ersten Knick in dem Diagramm des kontaktgefüllten Rohres aus der ersten Versuchsreihe für kugelförmige Substanzen bekannt ist.

1) Um hier zu einem vernünftigen Resultat zu kommen, muß einmal das gemessene Volumen und zum zweiten die darin enthaltene Teilchenzahl nicht zu klein gehalten werden.

100000435

Es ist: $d_k = \frac{Re \cdot \nu}{v_0}$

Re: Ist aus den früheren Versuchen = 8 zu setzen.

ν : Für CO/H₂-Gemisch ist = 0,34

v_0 : Aus Figur 2 ist $v_0 = 40$ cm/sec.¹⁾

Daraus berechnet sich $d_k = \frac{8 \cdot 0,34}{40} = 0,068$ cm.

Es läßt sich also eine Ungleichheit des nach beiden Methoden bestimmten Durchmessers feststellen, was auf die andersgeartete Form des Kontakts zurückzuführen ist. Der Formfaktor $f = \frac{d_k \text{ (berechn.)}}{2r}$ ergibt sich in diesem Falle zu $\frac{0,068}{0,096} = 0,7$.

Die Probe auf die Richtigkeit dieser Überlegungen läßt sich an dem in Figur 2 gezeigten Beispiel einer groben Kontaktkörnung zeigen. Für diesen Kontakt war:

$Z = 2,37$ und das zugehörige Volumen $V = 0,5$.

Es ist dann: $d_k = f \cdot 2r$

$d_k = 0,7 \cdot 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{1,5}{2,37 \cdot 4 \cdot \pi}} = 0,52$ cm

Aus Figur 2 entnimmt man $v_{krit.} = 50$ cm/sec.

$Re_{krit.}$ ist dann

$Re = \frac{50 \cdot 0,52}{0,34} = 77$

In derselben Größe war auch in der ersten Versuchsreihe $Re_{krit.}$ gefunden worden.

Zum Schluß sei am Beispiel des bei den Versuchen benutzten CO/H₂-gemisches gezeigt, wie sich unter höherem Druck und höherer Temperatur $v_{krit.}$ ändert. Als Korngröße sei die schon oben verwendete angenommen $d_k = 0,068$ cm ($Re_{krit.} = 80$). Die Werte sind errechnet aus der Formel in die für ν (kin. Zähigkeit) die Werte für die betr. Temperatur und Drucke eingesetzt wurden, die aus Landolt-Börnstein zu entnehmen sind

1) Zugrundegelegt ist bei sämtlichen Rechnungen das C-G-S-System.

Äußere Bedingungen	$v_{krit.}$
19° C, 760 mm Hg	400 cm/sec
19° C, 12 atü	31 cm/sec
200° C, 12 atü	75 cm/sec
230° C, 12 atü	90 cm/sec

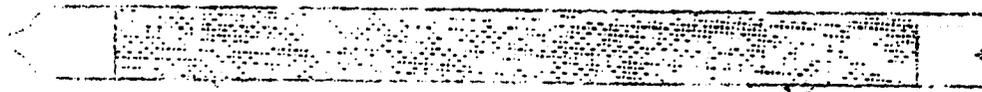
Eine Vergrößerung der Korngröße z.B. auf das 10-fache setzt $v_{krit.}$ auf den zehnten Teil herab.

Bei den in der Praxis vorkommenden linearen Strömungsgeschwindigkeiten von ca. 0,2 - 2 cm/sec bei 20° und 12 atü ist man also von dem Gebiet der turbulenten Strömung noch weit entfernt, d.h. (nach S.2) der Temperatureausgleich im Kontaktrohr wird nur sehr schlecht sein.

Anhang

100000437

Gasuhr



Gaseintritt

Differenzmanometer

ΔP



Die Figur zeigt schematisch die Versuchsanordnung. P ist der am Differenzmanometer abgelesene Druckabfall im untersuchten Teil des Rohres. Gleichzeitig wird mit Hilfe einer Stoppuhr die Zeit t bestimmt die ein Gasvolumen M auf seinem Wege durch das Rohr gebraucht hat.

Für folgenden Fall gibt die Tabelle die Meßergebnisse wieder:

Rohrdurchmesser $2r = 1,2$ cm

Mittlerer Korndurchmesser $d_k = 0,26$ cm

Gasgemisch CO/H_2 mit 32 % CO . Bei $19^{\circ}C$ ist hierfür

$\nu = 0,34$.

100000438

- 11 -

BAG Target

2403 - U/4.03

$M \cdot 10^{-3}$ (cm^3)	t (séc)	G ($\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$)	G^2	ΔP mm H_2O	ψ	Re
1,5	54,6	27,5	7,55	18,5	245	18,7
2	47,9	41,7	17,4	31	178	28,3
2	35,2	56,9	32,3	45,5	141	38,6
2,5	31,5	79,5	63	70	111	54
5	49,2	101,5	103	101	90	69
5	42,4	118	139	126	91	80
5	34,2	146	213	171	80	99
5	28,3	177	313	231	74	129
5	24,8	202	407	281	69	137
10	45,8	218	476	320	67	148
10	43,2	231	535	353	66	157
10	39,8	251	630	399	63	170
10	37,0	270	730	455	62	183
10	34,4	290	842	515	61	197
10	32,0	312	975	577	59	212
10	30,4	329	1080	625	58	224

Aus M und t errechnet sich jeweils G, d.i. die Anzahl cm^3/sec .

ψ ergibt sich dann als Quotient aus ΔP und G^2 .

Re ist gemäß 5):

$$Re = \frac{v_0 \cdot d_k}{\nu}$$

Die lineare Geschwindigkeit v_0 ergibt sich aus G durch Division durch die Querschnittfläche des Rohres F:

$F = r^2 \pi$. Dementsprechend ist:

$$Re = G \cdot \frac{d_k}{r^2 \pi \cdot \nu}$$

Nach Einsetzen der Werte ist: $Re = G \cdot 0,678$.

Graphische Auswertung siehe Figur 1.

II. Die Wärmeleitfähigkeit im Kontaktrohr der Fischer-Synthese.

Bei einer Untersuchung der Wärme- und Temperaturverhältnisse bei der Fischer-Synthese ist die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit der Kontaktrohrfüllung, d.h. der Mischung aus Kontakt, Gas und Reaktionsprodukt notwendig. In der Literatur finden sich keine experimentell begründete Angaben hierüber, sondern meist nicht näher erläuterte Schätzungen. Daher erschien es dem Verfasser zweckmäßig, durch Versuche einfacher Art zu versuchen, in dieses Gebiet vorzudringen. Es war zu hoffen, daß hierbei gewonnene Ergebnisse die Möglichkeit einer guten Abschätzung der unter verschiedenen Synthesebedingungen auftretenden Verhältnisse zuließen.

Die den Versuchen zugrunde liegende Fragestellung ergab sich aus der Betrachtung der verschiedenen Möglichkeiten des Wärmetransports im Kontaktrohr. Stellt man sich ein mit gekörntem Kontakt gefülltes Rohr vor, so kann die Wärme, die am Kontaktkorn infolge des Reaktionsablaufs auftritt, die folgenden drei Wege in radialer Richtung zur Rohrwand einschlagen:

1. den Weg von Korn zu Korn, wobei die Wärme an der Berührungsstelle der Teilchen übergeht.
2. Durch die Vermittlung anfallender Reaktionsprodukte, die bei Synthesetemperatur noch flüssig sind, die infolge von Kapillarwirkungen um die Berührungsstelle herum eine verbindende Schicht schaffen.
3. Ten durch das Gas¹⁾ vermittelten Weg, wobei dieses hinsichtlich seiner Zusammensetzung und damit seiner Wärmeleitfähigkeit längs der Rohrachse dauernd Änderungen infolge des Reaktionsablaufs unterworfen ist. Dabei braucht nicht nur die direkte Verbindung zweier benachbarter, sondern auch weiter entfernt liegender Teilchen ins Auge gefaßt zu werden.

Die Versuche sollten nun zeigen, welchen Anteil die drei genannten Wege unter den später genannten Versuchsbedingungen an gesamten Wärmetransport nehmen. Da auch ein Einfluß des Korndurchmessers nicht von

1) Es sei hier bemerkt, daß für die Qualität dieses Weges der Bewegungszustand des Gases maßgebend ist (siehe Teil 3). Die hier gemachten Messungen wurden auf der Grundlage freier Strömung gemacht d.h., daß das Gas frei von einer aufgezwungenen Strömung vorlag. Auch im Gebiet der laminaren Strömung unterliegt dieser Weg keiner nennenswerten Beeinflussung.

der Hand zu weisen war, wurde auch dieser Gesichtspunkt mit in die Untersuchung aufgenommen.

Als brauchbar für diesen Zweck erwies sich die anschließend beschriebene Apparatur (s. Zeichnung). Sie besteht aus einem dampfgeheizten Rohr A, in das konzentrisch ein massiver Eisenstab B hineinragt, der seinerseits mit seinem unteren Ende in ein mit Wasser gefülltes Dewargefäß C hineintaucht. Der zwischen Stab und Rohr verbleibende Ringraum D dient zur Aufnahme des Kontaktes. Bei II und III wird die Stabtemperatur durch Thermoelemente (t_2 u. t_3), bei IV (t_4) durch ein in das Wasser eintauchendes Thermometer gemessen.

Die durch die Ringraumfüllung auf den Stab übertragene Wärme fließt in Richtung zum Dewargefäß ab. Diese Wärme Q ergibt sich aus der Länge des Weges von III nach IV ($= \delta \text{ m}^1$), der Leitfähigkeit des Eisens ($\lambda = 45 \frac{\text{keal}}{\text{m} \cdot \text{h} \cdot \text{o}}$), dem Querschnitt des Stabes ($F = r^2 \cdot \pi = (0,75 \cdot 10^{-2} \text{ m})^2 \cdot \pi = 1,76 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$), der Zeit z (da die Stunde als Einheit gewählt, ist also z immer gleich 1) und der Temperatur zwischen III und IV ($t_3 - t_4$).

Es ist:

$$Q = \frac{\lambda}{\delta} \cdot F \cdot z \cdot (t_3 - t_4) \quad 1)$$

Nach Einsetzen der für alle Versuche konstanten Größen:

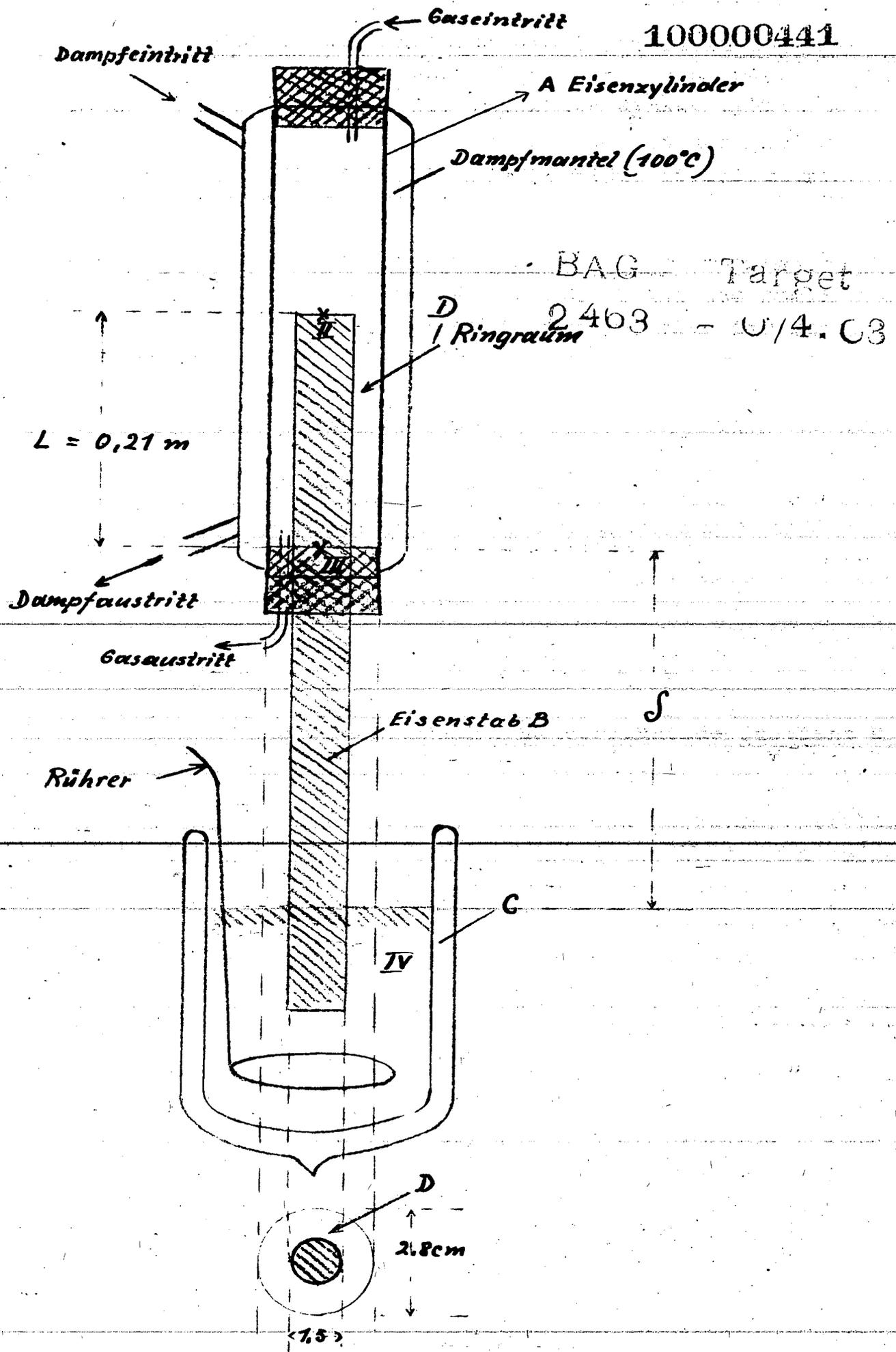
$$Q = 45 \cdot 1,76 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot \frac{t_3 - t_4}{\delta}$$

$$Q = \frac{t_3 - t_4}{\delta} \cdot 79,5 \cdot 10^{-4} \quad 2)$$

Das Temperaturgefälle, innerhalb dessen die Wärme im Ringraum übergegangen ist, ergibt sich aus der Temperaturdifferenz der beiden angrenzenden Wände, aus der äußeren Wandtemperatur t (dampfgeheizt, bei 760 mm Hg, also $t_1 = 100^\circ\text{C} = t_1$) und der mittleren Stabtemperatur t_m . Diese ergibt sich aus dem Mittel der Temperaturen bei II (t_2) und III (t_3):

$t_m = \frac{t_2 + t_3}{2}$. Dies ist sicher nicht ganz exakt, da sich in diesem Teil Wärmezufuhr und -ableitung überlagern und daher der Temperaturverlauf wohl nicht mehr linear sein dürfte. Die gute Leitfähigkeit

1) Alle Rechnungen im m kg h - System.



des Eisens berechtigt zu der Annahme, daß in Hinsicht auf die übertragenen Wärmemengen diese Abweichung nicht groß sein dürfte und daher der Fehler innerhalb der im Rahmen dieser Arbeit geforderten Genauigkeit liegen wird. Da er immer in derselben Richtung liegt, könnte er die absoluten Werte etwas beeinflussen, kaum aber deren relative Verhältnisse.

Als Maß für die Leitfähigkeit der Ringraumfüllung ist hier zunächst der Quotient aus der übertragenen Wärmemenge Q und dem zugehörigen Temperaturgefälle $\Delta (= t_1 - t_m)$ gewählt, für den hier der Buchstabe k' eingeführt sei.¹⁾

$$\frac{Q}{t_1 - t_m} = \frac{Q}{\Delta} = k' \quad 3)$$

Für die Wärmeleitung im Hohlzylinder gilt:²⁾

$$Q = \frac{\lambda}{\ln \frac{r_o}{r_i}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot L \cdot z (t_1 - t_m) \quad 4)$$

Durch $t_1 - t_m$ dividiert ergibt sich:

$$\frac{Q}{t_1 - t_m} = \frac{\lambda}{\ln \frac{r_o}{r_i}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot L \cdot z = K$$

Man ersieht, daß der aus den Messungen zu berechnende Quotient K' der Wärmeleitfähigkeit direkt proportional ist.

Versuchsausführung: Für die Versuche wurde ein unreduzierter Eisen-Schmelzkontakt gewählt, der in drei verschiedenen Körnungen vorlag. Die Messungen wurden in der Weise vorgenommen, daß zunächst der trockene Kontakt und dann der mit Paraffinöl getränkte Kontakt gemessen wurde, wobei jede Füllung einmal mit Luft und anschließend mit Wasserstoff gemessen wurde. Der Zweck dieser Maßnahme ergibt sich bei der Besprechung der Versuchsergebnisse (siehe Tabelle 1).

Zunächst wurde in mehreren Versuchen (zugleich um die Reproduzierbarkeit zu kontrollieren) festgestellt, in welchem Verhältnis die durch Luft und durch Wasserstoff übertragenen Wärmemengen stehen. Dazu war der Ringraum nur mit dem betreffenden Gas gefüllt. Aus

1) Um Verwechslungen mit der in der Wärmelehre gebräuchlichen Wärmedurchgangszahl k vorzubeugen, ist hier k' eingeführt. K' wird hier immer verwendet, wenn es sich um die durch den Ringraum gegangene Gesamtwärme handelt, k' wenn es sich um Teilwärmern handelt.

2) F.Merkel, Die Grundlagen der Wärmeübertragung, S.12.

2403 - 0/4.03

der Tabelle ergibt sich unter Verwendung der Mittelwerte unter I a und b:

$$\frac{K'_{H_2}}{K'_L} = \frac{0,0955}{0,0445} = \frac{2,1}{1} \quad 5)$$

Ist nun neben der durch die Anwesenheit des Gases vermittelten Leitfähigkeit noch ein anderer Weg für den Wärmetransport vorhanden, z.B. der durch die Kornberührung, so ist die insgesamt hindurchgehende Wärmemenge Q gleich der Summe der einzelnen auf diesen Wegen transportierten Wärmen.

Es seien

Q_L bzw. Q_{H_2} die durch Vermittlung von Luft bzw. H_2 ,

Q_B die durch die Berührungsstellen von Korn zu Korn und

Q_P die durch die Vermittlung einer kleinen Paraffinöl-schicht in der Nähe der Berührungsstelle geleiteten Wärmemengen. Dann wäre also:

$$Q = Q_L + Q_B + Q_P \quad 6)$$

Dividiert man durch das zugehörige Temperaturgefälle, so ist:

$$\frac{Q}{\Delta} = \frac{Q_L}{\Delta} + \frac{Q_B}{\Delta} + \frac{Q_P}{\Delta}$$

und da nach 3) $\frac{Q}{\Delta} = K'$ ist, entsprechend

$$K' = k'_L + k'_B + k'_P \quad 7)$$

Wird ein trockener Kontakt nun einmal unter Luft und einmal unter H_2 gemessen, so ist:

$$\text{für Luft: } K'_L = k'_L + k'_B \quad 8)$$

$$\text{und für } H_2: K'_{H_2} = k'_{H_2} + k'_B \quad 9)$$

Nach 5) verhalten sich die vermittelten Wärmemengen von Luft : Wasserstoff = 1 : 2,1. Danach ist:

$$k'_{H_2} = 2,1 \cdot k'_L \quad 10)$$

In 9) eingesetzt erhält man:

$$K'_{H_2} = 2,1 \cdot k'_L + k'_B \quad 11)$$

8) von 11) subtrahiert, ergibt:

$$K'_{H_2} - K'_L = 2,1 \cdot k'_L + k'_B - (k'_L + k'_B) = 1,1 k'_L$$

Daraus errechnet sich k'_L zu:

$$k'_L = \frac{K'_{H_2} - K'_L}{1,1}$$

In 8) eingesetzt, ist:

$$K'_L = \frac{K'_{H_2} - K'_L}{1,1} + k'_B$$

Die Wärme k'_B , die ihren Weg von Korn zu Korn über die Berührungstellen derselben nimmt, ergibt sich also zu:

$$k'_B = K'_L - \frac{K'_{H_2} - K'_L}{1,1} \quad 12)$$

Die mit Hilfe dieser Formel für k'_B errechneten Werte (a und b in der Tabelle 1) wachsen mit kleiner werdender Korngröße, ein Befund, der sich wohl dadurch erklärt, daß in dieser Richtung die Zahl der Berührungspunkte der Teilchen wächst, womit sich mehr Übergangsmöglichkeiten ergeben.

Für einen mit Paraffinöl getränkten Kontakt kann man nun die gleichen Betrachtungen anstellen. Man erhält dann (vgl. die unter c und d angeführten Versuche) die Summe der Wärmemengen, die ihren Weg über die Berührungsstelle und über die darum liegende Paraffinölschicht nehmen, also $k'_B + k'_P$. Die in der Tabelle folgende Spalte gibt die errechneten Werte wieder.

Durch Subtraktion der beiden zusammengehörenden Wertepaare erhält man k'_P , wenn man die Annahme macht, daß der Wärmeübergang an den Berührungsstellen der gleiche ist, unabhängig davon, ob der Kontakt trocken oder mit Paraffin getränkt und umhüllt vorliegt.

Die in den letzten beiden Spalten der Tabelle enthaltenen Werte geben den durch die Anwesenheit der Luft bzw. des Wasserstoffs ermöglichten Wärmetransport wieder. Die Werte werden durch sinn-gemäße Subtraktion von k'_B bzw. $(k'_B + k'_P)$ von K' erhalten.

Interessant ist hier - wenn man einmal von der größten Körnung absieht -, daß bei den trockenen Kontakten die durch Mitwirkung des Gases übertragene Wärme genau so groß ist wie im nicht mit Kontakt gefüllten Rohr (I a und b). Dies könnte auf den ersten Blick so scheinen, als ob hier die Wärme auf ihrem Wege von Wand zu Wand ihren Träger nicht gewechselt hätte, also nur durch das anwesende Gas weiter geleitet worden wäre. Daß dies jedoch nicht so ist, zeigt der Vergleich mit den Ergebnissen an ölgetränkten Kontakten. Hier sinken die auf diesem Wege transportierten Wärmemengen gegenüber den eben erwähnten auf $\frac{1}{3}$ des vergleichbaren Wertes ab. Man könnte dies dadurch erklären, daß im ersten Falle durch die in der Nähe der Berührungsstellen der Kontaktkörner liegenden Zonen, in denen die Abstände der gegenüber liegenden Flächen noch sehr klein sind, die Hauptmenge der auf diesem Wege weiter geleiteten Wärme hindurch ging. Auf diese Weise legt sie die größte Strecke in dem gut leitenden Material des Kontaktes zurück. Wird nun diese Zone kleinsten Abstandes durch ein anderes Medium, also hier durch Paraffinöl ausgefüllt, so wird hier das Gas verdrängt. Es kann so nur noch als Mittler zwischen relativ größeren Abständen wirken. Die unter diesen Umständen transportierte Wärme ist dann erheblich kleiner, nämlich nur noch ein Drittel der vorherigen.

Damit ist für die vorliegenden Beispiele gezeigt worden, wie sich die jeweils transportierte Wärme auf die verschiedenen Wege verteilt. Die Dittffähigkeiten rechnen sich aus den erhaltenen Werten wie folgt aus: Wie auf Seite 14 bereits erwähnt, gilt für die radiale Wärmeleitung im zylindrischen Körper

$$Q = \frac{\lambda}{\ln \frac{r_a}{r_i}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot L \cdot z \cdot (t_1 - t_m) \quad 4)$$

Darin ist: r_a = der äußere Radius = 0,014 m

r_i = der innere Radius = 0,0075 m

L = Länge des Zylinders = 0,21 m

Daraus folgt:

$$\lambda = \frac{Q}{t_1 - t_m} \cdot \ln \frac{r_a}{r_i} \cdot \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot z} \quad 13)$$

Da nach 3) $\frac{Q}{t_1 - t_m} = K'$ ist, wird:

$$= K' \cdot 0,625 \cdot \frac{1}{1,32}$$

$$= K' \cdot 0,475 \quad 14)$$

Die so für λ errechneten Werte sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Der Gang ihrer Abhängigkeit von der Korngröße entspricht natürlich dem der Quotienten k' bzw. K' .

Die Frage, die jetzt zu beantworten ist, lautet: Kann aufgrund dieser Ergebnisse für 100° C und 760 mm Hg eine Aussage über die Leitfähigkeit derselben Kontaktrohrfüllung unter anderen äußeren Bedingungen - also verändertem Druck und veränderter Temperatur - gemacht werden ?

Da sich die Gesamtleitfähigkeit aus den gezeigten verschiedenen Anteilen zusammensetzt, sind diese einzelnen Wege auf die Möglichkeit ihrer Beeinflussung durch veränderte äußere Bedingungen zu untersuchen.

λ_B : Betrachtet man zunächst λ_B , die Leitfähigkeit, die durch die Kornberührung der Teilchen zustande kommt, so dürfte hier ein nennenswerter Einfluß von Druck und Temperatur nicht zum Ausdruck kommen und es darf daher λ_B für diesen Kontakt innerhalb der üblichen Synthesebedingungen (bis 300° C, 12 atü) als konstant angenommen werden.

λ_P : Hinsichtlich der Druckabhängigkeit dürfte dies in gewissen Grenzen auch für λ_P zutreffen. Jedoch müßte sich eine Temperaturänderung von 100° auf 250° stark bemerkbar machen und zwar weniger in der Leitfähigkeitsänderung der beteiligten Stoffe - also des Paraffinöls und des Eisens - als gerade hinsichtlich des sehr temperaturabhängigen Wärmeübergangs.

Wir betrachten deshalb den Einzelvorgang, der λ_P zugrunde liegt: Zwei Kontaktkörner als Begrenzungswände von der Temperatur t_1 und t_2 und dazwischen die Paraffinölschicht als wärmeübertragendes Mittel. Schon wir die Begrenzungsflächen im Grenzfall als eben an, so ist die übertragene Wärme q_p :

$$q_p = k \cdot (t_1 - t_2) \quad 15)$$

k ist die Wärmedurchgangszahl ($\text{kcal}/\text{m}^2\text{h}^\circ$) und gleich:

$$k^1) = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}} \quad 16)$$

α_1 und α_2 sind die Wärmeübergangszahlen an den beiden Begrenzungsflächen. Für den genannten Fall sind sie gleich, $\alpha_1 = \alpha_2$.

δ ist die Dicke der Ölschicht und λ deren Wärmeleitfähigkeit.

λ ist hier (für 100° C) = 0,14.

1) Siehe F.Merkel, S.186.

Wie ersichtlich, ist die Wärmeübergangszahl mitbestimmend für die Größe von k und damit für die Größe von q_p.

Leider ist über die Temperaturabhängigkeit von α in der Literatur nichts bekannt. Will man aber nicht ganz auf eine rechnerische Auswertung der obigen Ergebnisse verzichten, so kann man, um einen Anhaltspunkt zu haben, Vergleiche heranziehen. Da für das Wasser einfache rechnerische Grundlagen vorhanden sind, möge dessen Temperaturabhängigkeit von α auch als für das Paraffinöl geltend angenommen werden.

Nach der Hütte I (26. Aufl.) ist α für eine ebene Wand in ruhendem Wasser:

$$\alpha = 0,64 \cdot c_w \cdot \sqrt[4]{t_w - t_f}$$

1000000447

t_w = Wandtemperatur

t_f = Wassertemperatur.

Bei gleichem Temperaturgefälle t_w - t_f verhält sich danach z.B.

$$\frac{\alpha_{10^\circ}}{\alpha_{130^\circ}} = \frac{c_w_{10^\circ}}{c_w_{130^\circ}}$$

Aus der Tabelle für die c_w-Werte entnimmt man:

$$c_w_{10^\circ} = 204$$

$$c_w_{130^\circ} = 701$$

Dann ist:

$$\frac{\alpha_{10^\circ}}{\alpha_{130^\circ}} = \frac{204}{701} = \frac{1}{3,4}$$

Für eine Temperaturerhöhung von 120° C wäre also α 3,4 mal so groß und für eine solche von 150° dementsprechend rund 4 mal besser als bei 100° C.

Nimmt man diesen Tatbestand auch als für das Paraffinöl geltend an, so würde also bei einer Temperaturerhöhung von 100° auf 250° gemäß 17) die Wärmedurchgangszahl k und damit auch q_p (gemäß 16) 4 mal größer werden. Da die von uns errechnete Leitfähigkeit λ_p nach 13) von Q_p, das q_p proportional ist, abhängig ist, wird dementsprechend λ_p 250° ebenfalls 4 mal größer:

100000448

$$\lambda_{P(250^{\circ})} = 4 \cdot \lambda_{P(100^{\circ})}$$

λ_{Gas} : Es muß nun noch die durch das Gas vermittelte Leitfähigkeit auf ihre Abhängigkeit von Temperatur und Druck hin untersucht werden:

Greift man für diese Betrachtung als Einzelvorgang wie schon vorhin zwei Kontaktkörner vom Abstand δ mit den Temperaturen t_1 und t_2 heraus, zwischen denen sich als Wärmeüberträger Luft befindet, so gilt wieder 15) und 16).

Um auf die durch die Mitwirkung des Gases unter anderen äußeren Bedingungen veränderte Leitfähigkeit schließen zu können, ist es wie vorher nötig, die Temperaturabhängigkeit von α kennen zu lernen. Mangels rechnerischer Grundlagen für H_2 , CO und KW können hier in erster Annäherung die Verhältnisse bei Luft zum Vergleich herangezogen werden.

Nach der Hütte I (26. Aufl.) ist α für eine ebene Platte in ruhender Luft:

$$\alpha = 0,64 \cdot c_L \cdot \sqrt[4]{p^2(t_w - t_L)}$$

Darin bedeutet p den Druck in Atmosphären, t_w , t_L die Temperatur der Wand und der Luft und c_L einen Faktor, der für jede Temperatur einer dort angeführten Tabelle zu entnehmen ist.

Es ergibt sich für 100°C, 1 at und $t_w - t_L = 1$:

$$\alpha = 0,64 \cdot 3,26 \cdot 1 \cdot 1$$

$$\alpha = 2,1$$

Für 250°C, 13 at und $t_w - t_L = 1$:

$$= 0,64 \cdot 2,92 \cdot \sqrt[4]{169 \cdot 1}$$

$$= 0,64 \cdot 2,92 \cdot 3,6$$

$$= 6,7$$

Es verhält sich danach:

$$\frac{\alpha_{100^{\circ}, 1 \text{ at}}}{\alpha_{250^{\circ}, 12 \text{ atü}}} = \frac{2,1}{6,7} = \frac{1}{3,2}$$

Es ist also der Wärmeübergang für Luft bei 250° und 12 atü 3 mal so gut wie bei 100° und 1 at. Nach den schon früher ausgeführten Gründen ist demnach:

$$\lambda_{L,250^\circ,12 \text{ atü}} = 3 \cdot \lambda_{L,100^\circ,1 \text{ at}}$$

Ähnlich dürften auch die Verhältnisse für das Gemisch CO/H₂ und für die während der Synthese entstehenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe liegen.

Nach diesen Betrachtungen ergibt sich die mittlere Leitfähigkeit einer Kontaktrohrfüllung der in diesen Versuchen vorliegenden Art bei 250°, 12 atü und unter Synthesebedingungen zu:

$$\lambda_{250^\circ,12 \text{ atü}} = \lambda_{B,100^\circ} + 4 \cdot \lambda_{P,100^\circ} + 3 \cdot \frac{\lambda_{L,100^\circ} + \lambda_{H_2,100^\circ}}{2} \quad 18)$$

Hier ist für die durch die Gasphase bedingte Leitfähigkeit das Mittel der aus den Versuchen unter Verwendung von H₂ und Luft sich ergebenden Leitfähigkeit gesetzt. Damit dürfte die sich während der Reaktion im Rohr durch Änderungen der Gaskonzentrationen dauernd ändernde Leitfähigkeit genügend genau wiedergegeben sein. Die sich für die verschiedenen Korngrößen nach 18) ergebenden Leitfähigkeiten sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die bei 100° und 1 at gefundenen Leitfähigkeiten aufgeführt.

Tabelle 3

d _k Korngröße mm	λ	
	100°, 1 at	250°, 12 atü
6,4	0,058	0,185)
2,7	0,068	0,174)
1,2	0,069	0,162)

Zum Schluß seien noch einige Worte darüber gesagt, in welcher Weise sich die Leitfähigkeit innerhalb des Syntheserohres ändert.

Läßt man das Synthesegas, wie es üblich ist, von oben in ein vertikal angeordnetes Kontaktrohr eintreten, so wird von oben nach unten fortschreitend immer mehr Reaktionsprodukt durch den Querschnitt gehen. Die durch das Gasgemisch bedingte Leitfähigkeit nimmt langsam von oben nach unten ab, da der gut leitende Wasserstoff verbraucht wird. Jedoch ist diese Teil-Leitfähigkeit, wie die Versuche gezeigt haben (s. Tabelle 2, λ_L und λ_{H_2} jeweils unter c und d), gegenüber den anderen Teil-Leitfähigkeiten nicht so sehr groß, so daß diese in den verschiedenen Ofenzonen nicht so sehr große Verschiedenheiten der Gesamtleitfähigkeit bedingen dürfte.

Wichtiger ist in dieser Hinsicht die durch flüssige Produkte hervorgerufene Leitfähigkeit. An der Eintrittsstelle des Gases in den Kontakt wird praktisch noch sehr wenig Produkt gebildet und die Leitfähigkeit in diesem Teil des Kontaktes setzt sich im Grenzfall daher folgendermaßen zusammen: (für 250°C, 12 atü)

$$\lambda = \lambda_{B_{100}} + 3 \frac{\lambda_{L_{100}} + \lambda_{H_{2100}}}{2}$$

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Korngrößen ergibt sich dann Tabelle 4.

Tabelle 4

d_k	λ (250°, 12 atü)
6,4	0,053
2,7	0,070
1,2	0,070

Da nun in Richtung zum Kontaktende (unter Synthesebedingungen) wachsende Mengen flüssiger Produkte gebildet werden, nimmt die hierdurch hervorgerufene Teil-Leitfähigkeit schnell zu, erreicht den aus den obigen Versuchen ermittelten Wert von $4 \cdot \lambda_p$ und dürfte ihn im unteren Teil des Reaktionsrohres sicherlich noch erheblich überschreiten. Nach diesen Überlegungen steigt also die Gesamtleitfähigkeit z.B. einer Rohrfüllung mit $d_k = 2,7$ mm von $\lambda = 0,070$ in oberen Kontaktende mindestens auf $\lambda = 0,17$ im unteren Ende, d.h. sie wird hier mindestens rund 2,5 mal so groß. Hierfür ist, wie schon gesagt, vor allem das reichlichere Auftreten

flüssiger Reaktionsprodukte im Syntheserohr verantwortlich zu machen.

100000451

Zusammenfassung

(Teil II)

- 1) Es wurde in Abhängigkeit von der Kontaktkorngröße die Gesamtleitfähigkeit einer Kontaktrohrfüllung in einzelne Teilleitfähigkeiten gegliedert.
- 2) Unter gewissen Annahmen konnten für 100°C und 1 at die zahlenmäßigen Anteile dieser Teil-Leitfähigkeiten für einen Eisen-Schmelzkontakt berechnet werden.
- 3) Durch Vergleiche konnte gezeigt werden, wie sich die Teilleitfähigkeiten mit den äußeren Bedingungen ändern (250°C , 12 atü).
- 4) Es wird die Änderung der Gesamtleitfähigkeit im Rohr während der Synthese diskutiert.

III. Die Fischer-Synthese
vom Standpunkt der Wärmelehre.

Der folgenden Betrachtung seien einige grundlegende Begriffe der Wärmelehre vorangestellt.

Wärmetransport:

- a) die Wärmeleitung
- b) die Wärmekonvektion
- c) die Wärmestrahlung.

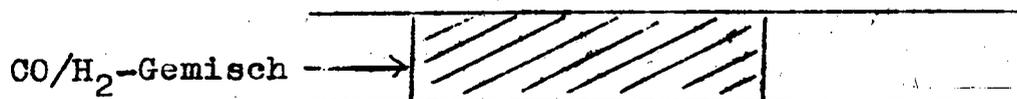
Die Wärmeleitung besteht in einer Fortpflanzung der Wärmeenergie im Inneren des Körpers, wobei diese Energie von einem Teilchen zum benachbarten abgegeben wird.

Bei der Konvektion ist die Wärme an das einzelne Stoffteilchen gebunden, das sich selbst in Bewegung befindet und dadurch eine Ortsveränderung der Wärme hervorruft.

Die Strahlung ist eine andere Energieform der Wärme, die nicht an Masse gebunden ist, sondern sich erst beim Auftreffen auf Masse in Wärme verwandelt.

Für die folgenden Betrachtungen sind nur die beiden ersten Arten des Wärmetransports, die Leitung und die Konvektion von Bedeutung. Der Wärmetransport durch Strahlung fällt erst bei Temperaturdifferenzen von mehreren hundert Grad ins Gewicht und ist daher für unsere Betrachtungen, die den Temperaturverhältnissen im Kontakt gewidmet sind, zu vernachlässigen.

Die weiteren hier gebrauchten Begriffe lassen sich an einem Modell eines kontaktgefüllten Syntheserohres klären (s. Skizze).



Kontaktzone

100000133 2463 - U/4.C3

Von links trete das Gasgemisch mit einer bestimmten Geschwindigkeit ein. Bei einer bestimmten mittleren Temperatur des Kontaktes wird ein gewisser Teil des Gases unter Bildung von Kohlenwasserstoffen umgesetzt, die zusammen mit dem Restgas am Ende des Reaktionsrohres entweichen. Die Reaktion verläuft mit einer positiven Wärmetönung und der Kontakt würde an Temperatur dauernd zunehmen, wenn nicht die entwickelte Wärme abgeführt würde. Zu deren Abführung stehen folgende Möglichkeiten zur Verfügung:

- 1) die Wärmeleitung in axialer Richtung und
- 2) die Wärmeleitung in radialer Richtung.

Die radiale Wärmeleitung bedeutet den Wärmetransport, der vom Rohrinnelementen jeweils in radialer Richtung zur Rohrwand vor sich geht. Streicht das Synthesegas mit kleiner Geschwindigkeit durch den Kontakt, so daß kein nennenswerter Wärmetransport durch Konvektion in axialer Richtung stattfindet, so ist bei der Längsausdehnung des Reaktionsrohres die in axialer Richtung transportierte Wärme zu vernachlässigen und die gesamt auftretende Reaktionswärme muß radial abgeführt werden. Wenn in einem Körper Wärme fließen soll, so muß notwendigerweise ein Temperaturgefälle vorhanden sein und seine Größe richtet sich bei gegebener Wärmemenge Q nach der im betreffenden Körper vorhandenen Leitfähigkeit. So muß sich auch im Kontakt ein Temperaturgefälle einstellen, innerhalb dessen die auftretende Wärme abgeführt wird. Für dieses besteht nun Interesse, da es von Wichtigkeit für den Verlauf der Synthese ist.

a) Temperaturverlauf im Rohrquerschnitt:

Der Temperaturverlauf in der Kontaktanordnung bei senkrechtem Schnitt durch das Kontaktrohr wird durch mehrere Faktoren, die sich überlagern, bestimmt. Während der Synthese entsteht an allen Kontaktkörnern Wärme, die in ihrer Gesamtheit nach außen abgeleitet werden muß.¹⁾ Es kommt aber weiter hinzu, daß auch die Reaktionsgeschwindigkeit temperaturabhängig ist. An den Stellen höherer Temperatur verläuft die Reaktion schneller, so daß hier mehr Wärme entwickelt wird als an den Stellen tieferer Temperatur.

1) Siehe hierzu: Die Leitfähigkeit im Kontaktrohr der Fischer-Synthese.

Die Folge davon ist, daß der radiale Temperaturverlauf sich entsprechend ändert und nach dem Rohrmittelpunkte, also dem Temperaturmaximum hin steiler ansteigen dürfte.

b) Temperaturverlauf in der Längsrichtung des Rohres:

Diese radiale Temperaturverteilung im Rohrquerschnitt verändert sich zudem in der Längsrichtung des Rohres dauernd. Die Gründe hierfür sind: 1) Die pro Volumeneinheit Kontakt entwickelte Wärme wird infolge der zunehmenden Verarmung des Ausgangsgases an den reagierenden Komponenten CO und H₂ immer geringer, 2) die Leitfähigkeit der Rohrfüllung ist ebenfalls Änderungen unterworfen.¹⁾

Aus dem Zusammenwirken dieser Faktoren resultiert dann die bekannte axiale Temperaturkurve, die in der Strömungsrichtung des Gases zunächst einen schnellen Anstieg der Temperatur aufweist, die dann langsam wieder abfällt.

Der zunächst stattfindende Temperaturanstieg ergibt sich dadurch, daß infolge der Reaktion des unverdünnten Synthesegases die Wärmeentwicklung zuerst sehr stark ist, so daß die unmittelbar folgende Kontaktzone mit aufgeheizt wird, wodurch hier wiederum die Reaktionsgeschwindigkeit und die damit verbundene Wärmeentwicklung erhöht wird, und so fort, bis infolge zunehmender Verarmung des Synthesegases an CO und H₂ die entwickelten Wärmemengen nicht mehr ausreichen, um die Temperatur der anschließenden Kontaktzone weiter zu erhöhen (~~Maximum, entstehende Wärme -- der radial abgeführten Wärme~~) und von nun an die Temperatur abfällt.

Die oben erwähnten Faktoren machen nun eine rechnerische Erfassung der Temperaturverhältnisse schwierig und z.T. unmöglich.

G. Dencköhler hat sich in mehreren Aufsätzen mit diesem Problem befaßt. Es gelang ihm zwar, den Durchmesser eines Rohres zu errechnen, in dem eine gegebene maximale Übertemperatur nicht überschritten wird, jedoch ist hier neben der Aktivierungsenergie, einigen Wärmedaten und einem nicht genügend genau bekannten Faktor die Reaktionsgeschwindigkeit, die in die Rechnung eingeht,²⁾ eine für den Prozeß der Fischer-Synthese unsichere Größe, da sich bei der Synthese die verschiedensten Vorgänge überlagern. Die

1) Siehe hierzu: Die Leitfähigkeit im Kontaktrohr der Fischer-Synthese.

2) Siehe Fußnote nächste Seite!

Frage nach der maximalen Übertemperatur in einem gegebenen Reaktionsrohr kann er nicht beantworten, da sich bei der Rechnung ein unbestimmbarer Proportionalitätsfaktor ergibt.

Infolge der Unmöglichkeit einer genauen rechnerischen Erfassung dieser komplizierten Verhältnisse wurde der Versuch gemacht, unter stark vereinfachenden Annahmen eine rechnerische Veranschaulichung dieser Verhältnisse zu erreichen, um gewisse Anhaltspunkte zur Abschätzung der maximalen Übertemperatur in Kontakt zu haben.

Unter der praktisch nicht verwirklichten Annahme, daß die entstehende Wärme sich gleichmäßig über den gesamten Kontakt verteilt, läßt sich die Rechnung durchführen. Die radiale maximale Übertemperatur ergibt sich zu: 1)

$$\Delta = \frac{Q}{4 \cdot \lambda} \cdot r^2$$

Sie ist also direkt proportional der in der Raum- und Zeiteinheit auftretenden Wärmemenge (Q), dem Quadrat des Rohrhalbmessers (r) und ungekehrt proportional der vierfachen radialen Wärmeleitfähigkeit (λ). Besonders hinzuweisen ist auf die quadratische Abhängigkeit von Rohrradius. Eine Verdopplung desselben führt also zu einer Vervierfachung der maximalen Übertemperatur.

Gemäß der dieser Formel zugrunde liegenden vereinfachenden Annahme - gleichmäßige Wärmeentwicklung an allen Stellen in Kontakt - wäre für ein bestimmtes Rohr die radiale Temperaturverteilung an allen Stellen innerhalb der Kontaktzone gleich. Im Vergleich mit der

- 1) Formelentwicklung siehe Anhang!
- 2) Anmerkung zu Fußnote 2) Seite 26:

G. Danköhler, Z. Elektr. Chem. 43, 8 (1937)

Danach ist:
$$d^2 = \frac{1}{f} \cdot \frac{16 \cdot R \cdot T^2 \cdot \lambda}{U \cdot Q \cdot q} \cdot \frac{1 \cdot \Theta}{R \cdot T^2} \cdot e^{-\frac{q \cdot \Theta}{R \cdot T^2}}$$

Es bedeuten:

- f = Faktor, Größe unbekannt, im ungünstigsten Falle f = 1
- U = Zahl der Mole, die sich in cm^3 pro sec umsetzen.
- Q = die in $1 \text{ cm}^3/\text{sec}$ entwickelte Wärmemenge.
- q = Aktivierungsenergie der Reaktion
- Θ = diejenige Übertemperatur, die in Reaktionsofen aus kinetischen Gründen nicht überschritten werden darf.
- R = Gaskonstante.
- T = absolute Temperatur.
- λ = Wärmeleitfähigkeit der Rohrfüllung.
- e = natürlicher Logarithmus.
- d = Rohrdurchmesser.

vorher erwähnten tatsächlich auftretenden axialen Temperaturkurve, die ja nichts anderes als die Verbindungslinie der innerhalb der gesamten Kontaktlänge erreichten maximalen radialen Übertemperaturen darstellt, könnte man in erster Näherung die nach der Formel errechnete maximale Übertemperatur wohl als eine mittlere Übertemperatur ansehen. Die tatsächlich auftretenden Übertemperaturen können von der so errechneten erhebliche Abweichungen, sowohl nach oben wie nach unten, zeigen.

Die danach tatsächlich vorliegende ungleichmäßige Temperaturverteilung im Kontakt hat nun, wie die anschließenden Überlegungen zeigen, eine ungleichmäßige, d.h. verschiedene Belastung der einzelnen Temperaturzonen im Kontakt zur Folge, die sich erfahrungsgemäß auf Produktqualität und -quantität auswirkt.

Wir nehmen einmal an, daß innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls $\Delta = t_1$ die Reaktion praktisch mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen möge¹⁾ und denken uns einen Kontaktraum, in dessen gesamtter Ausdehnung nirgends eine größere Temperaturdifferenz auftrete, als sie in der oben gestellten Bedingung zum Ausdruck kommt. In diesem Falle wären alle Teile des Kontaktraumes in gleicher Weise an der Reaktion beteiligt, alle gleich belastet, sofern keine Änderung in der Zusammensetzung des Synthesegases einträte.

Jetzt möge die maximale Temperaturdifferenz Δ innerhalb der Kontaktschicht n mal größer werden: $\Delta = n \cdot t_1$. Teilt man den gesamten Kontaktraum in n Zonen mit der Bedingung $\Delta = t_1$ auf, so sieht man, daß in diesem Fall nur ein bestimmter Teil des gesamten Kontaktraumes die von uns als zulässig geforderte Bedingung erfüllt. Denn der Teil, dessen Temperatur unterhalb der optimalen Reaktionstemperatur liegt, kann sich nur in geringeren Maße an den Gesamtumsatz beteiligen, während der Teil mit höherer Temperatur in relativ hohem Maße am Umsatz beteiligt ist, zudem aber gleichzeitig die Reaktion in einem meist nicht gewünschten Sinne lenkt, der sich in dem Auftreten von niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen zu erkennen gibt.

Aus dem Gesagten folgt, daß mit steigender Übertemperatur die Belastung der einzelnen Kontaktzonen immer ungleichmäßiger wird, und damit die Leistung des Kontaktes entscheidend beeinflusst wird.

1) Über die Größe von Δ findet sich in der Literatur keine experimentell begründete Angabe.

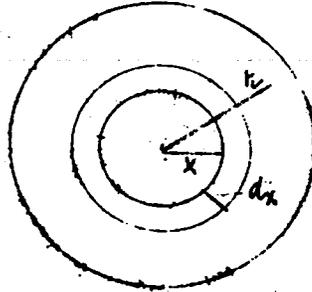
2463 - U/4.03

Es läßt sich deshalb sehr einfach der Fall denken (und auch verwirklichen), daß bei 2 Versuchen mit gleichem Kontakt trotz gleicher Kontaktbelastung (= Liter Synthesegas/Raumteile Kontakt) nicht gleiche Ergebnisse erzielt werden, nämlich dann nicht, wenn die Temperaturverteilung in beiden Versuchen - z.B. auch infolge mangelhafter elektr.Heizöfen - nicht übereinstimmt, wenn also die maximale erreichte Übertemperatur im Kontakt in beiden Versuchen verschieden ist.

Trotz gleicher Volumenbelastung ist die "innere" Belastung¹⁾ der Kontakte verschieden. Deshalb führt auch eine Beurteilung von Kontaktversuchen auf dem Gebiet der Fischer-Synthese nur dann zu einwandfreien Ergebnissen, wenn auch das Temperaturintervall während des Versuches bei der Auswertung solcher Versuche Berücksichtigung findet. Rückschlüsse, die aus der Qualität und Quantität der anfallenden Reaktionsprodukte etwa auf die lenkende Wirkung des Kontaktes gezogen werden, können durchaus unbegründet sein, wenn die "innere" Belastung, d.h. der zusätzliche Einfluß des Temperaturfeldes im Kontaktinneren auf den Reaktionsablauf außer acht gelassen wird.

A n h a n g .

Ableitung der Formel auf Seite 27



In der obigen Figur stelle die Kreisfläche mit dem Radius r den Querschnitt durch den in einem zylindrischen Rohr angeordneten Kontakt dar. Es ist die Frage zu lösen, wie die maximale Übertemperatur von der Leitfähigkeit der Kontaktfüllung, vom Rohrdurchmesser und von der jeweils auftretenden Reaktionswärme abhängt.

Zu diesem Zweck betrachtet man die Wärme- und Temperaturverhältnisse für das oben eingezeichnete Schichtelement von der Dicke dx . Da die Schichtdicke gegenüber dem zugehörigen Zylinderradius klein ist, läßt sich die Formel für Wände mit ebenen Begrenzungsflächen in Ansatz bringen.¹⁾ Es ist:

$$t_1 - t_2 = \frac{\delta}{\lambda} \cdot \frac{Q}{F \cdot Z} \quad 1)$$

Darin bedeuten:

δ = Schichtdicke

Q = durchgetretene Wärmemenge

λ = Wärmeleitfähigkeit

F = Fläche, in der die Wärme übergeht

Z = Zeit

t_1 u. t_2 = die seitlichen Begrenzungstemperaturen der Wand

1) Siehe Merkel!

Für den obigen Fall ist nun sinngemäß zu setzen: 100000459

$$\delta = dx$$

Die zugehörige Fläche, durch die die Wärme hindurchgeht, ist $F = 2 \cdot \sqrt{\pi} \cdot x \cdot h$, das ist also die Oberfläche des Zylinders mit dem Radius x und der Höhe h .

Die durch diese Zylinderoberfläche hindurchtretende Wärmemenge Q ergibt sich als das Produkt aus dem Zylindervolumen und der in der Raum- und Zeiteinheit entwickelten Wärmemenge, die hier Q' genannt sein möge. Es ist also für Q zu setzen:

$$Q = Q' \cdot x^2 \cdot \sqrt{\pi} \cdot h$$

Da die Betrachtungen sich auf die in der Zeiteinheit übertragenen Wärmemengen beziehen, ist dementsprechend

$$z = 1$$

zu setzen.

Für das Temperaturgefälle $t_1 - t_2$ sei im folgenden immer Δ gesetzt, und wenn es sich wie hier um ein Teilgefälle handelt, sei dafür Δ' gesetzt.

~~In 1) eingesetzt ist dann für das Schichtelement (x, dx)~~

$$\Delta' = \frac{dx \cdot x^2 \cdot \sqrt{\pi} \cdot h \cdot Q'}{\lambda \cdot 2 \cdot \sqrt{\pi} \cdot x \cdot h} = \frac{Q'}{2 \cdot \lambda} x \cdot dx$$

Das maximale Temperaturgefälle Δ für den gesamten Querschnitt ergibt sich dann durch Integration von 0 bis r :

$$\Delta = \int_0^r \frac{x}{2} \cdot dx \cdot \frac{Q'}{\lambda} = \frac{Q'}{\lambda} \cdot \frac{x^2}{4} \Big|_0^r = \frac{Q'}{4\lambda} \cdot r^2$$

Ist der Kontakt ringförmig zwischen zwei Rohren angeordnet, und findet eine Wärmeableitung nur nach außen hin statt, so ist Δ für diesen Fall:

$$= \frac{Q'}{4\lambda} \cdot (r_a^2 - r_i^2)$$

r_a und r_i seien die Radien der beiden Begrenzungsflächen der Kontaktfüllung.

100000460

Es sei hier bemerkt, daß N.I.Gelperin¹⁾ in einer Arbeit über die Temperaturverteilung in Katalysatormassen im Rahmen einer allgemeinen Betrachtung auf einem anderen Wege für den obigen Fall zum gleichen Ergebnis kam.

Zum Schluß möchte der Verfasser Herrn Dr.Helms für seine liebenswürdige Unterstützung bei der Ableitung dieser Formel danken.

1) Chem.App.Bau 9, Nr.3 (1940).

ang. Gölle

AME.

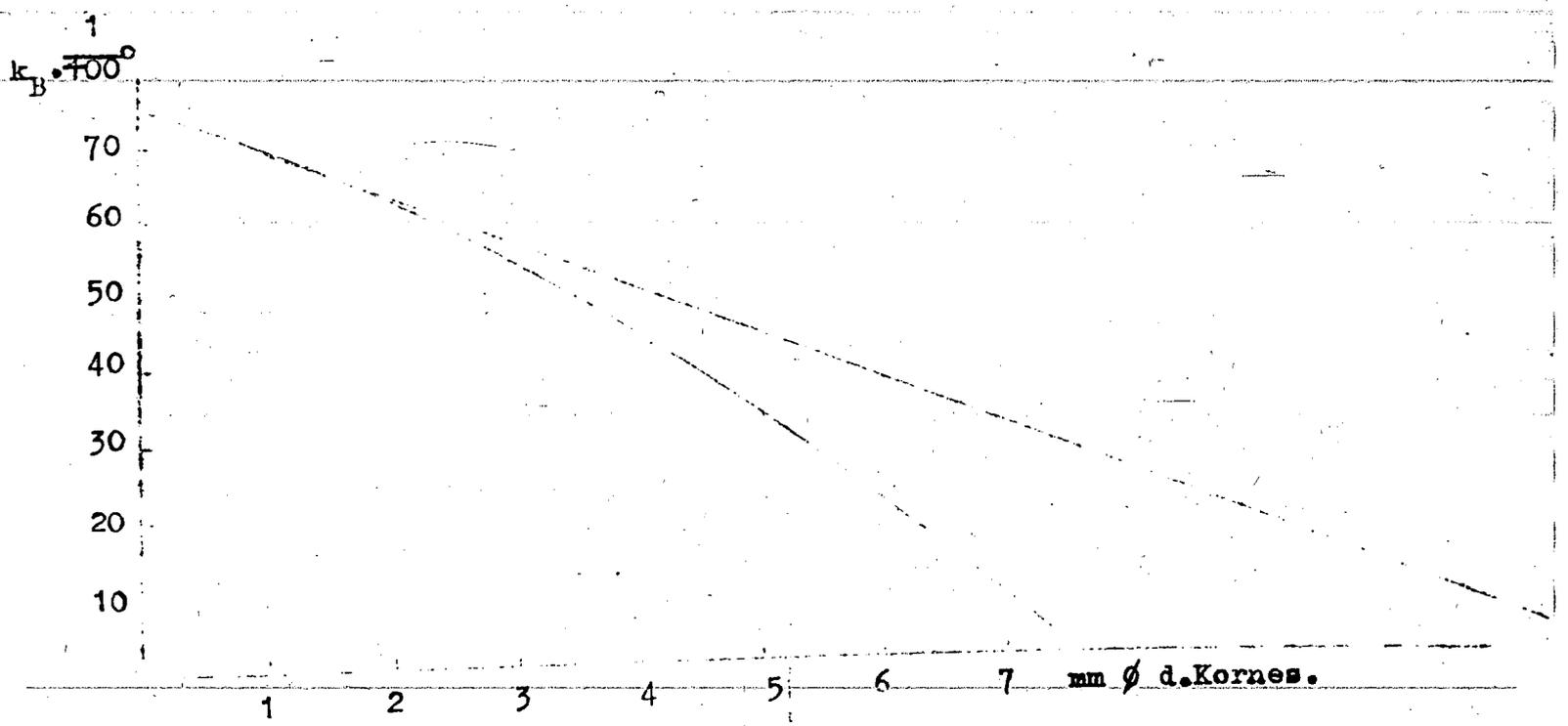
Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1940 bis Februar 1941 in der Gruppe von Dr.A.Scheuermann abgefaßt.

	t_3^o	t_4^o	d	Q	t_2^o	t_m^o	$\frac{100}{t_m}$	K'	k'_B	$k'_B+k'_P$	k'_P	k'_L	k'_{H_2}
I a) Luft " " b) H ₂ "	53	19	0,20	1,35	87	70	30	0,045	-	-	-	0,045	-
	52	19	0,195	1,35	86	69	31	0,044	-	-	-	0,044	-
	64	19	0,195	1,84	97	81	19	0,097	-	-	-	-	0,087
	64	19	0,20	1,79	98	81	19	0,094	-	-	-	-	0,094
II a) mit Luft b) mit H ₂ c) mit Öl + Luft d) mit Öl + H ₂	61	19	0,20	1,67	98	80	20	0,084	0,024	-	-	0,060	-
	72	20	0,20	2,1	100	86	14	0,150	-	-	-	-	0,126
	66	19	0,195	1,9	100	83	17	0,112	-	0,093	0,069	0,019	-
	70	20	0,195	2,0	100	85	15	0,133	-	-	-	-	0,040
III a) Luft b) H ₂ c) Öl + Luft d) + H ₂	66	19	0,195	1,9	99	82	18	0,105	0,060	-	-	0,045	-
	73	20	0,195	2,16	100	86	14	0,155	-	-	-	-	0,095
	70	20	0,195	2,0	100	85	15	0,133	-	0,114	0,054	0,019	-
	73	20	0,195	2,16	100	86	14	0,154	-	-	-	-	0,040
IV a) Luft b) H ₂ c) Öl + Luft d) " + H ₂	67	20	0,20	1,86	100	84	16	0,116	0,071	-	-	0,045	-
	73	20	0,195	2,16	100	87	13	0,166	-	-	-	-	0,095
	70	20	0,195	2,04	100	85	15	0,136	-	0,120	0,049	0,016	-
	71	20	0,19	2,14	100	86	14	0,153	-	-	-	-	0,033

$d_k = 6,4$
mm

$d_k = 2,7$
mm

$d_k = 2,2$
mm

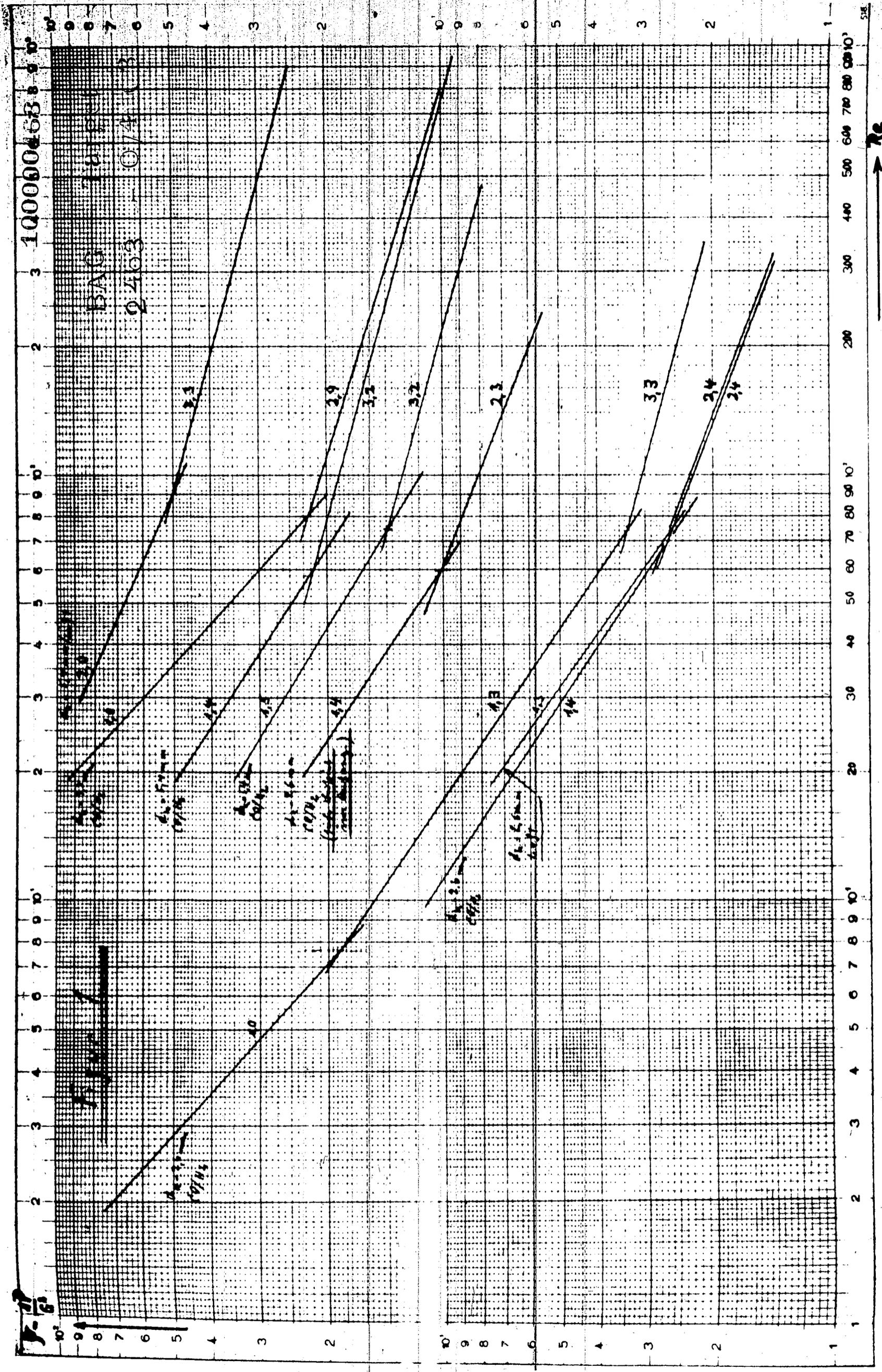


100000462

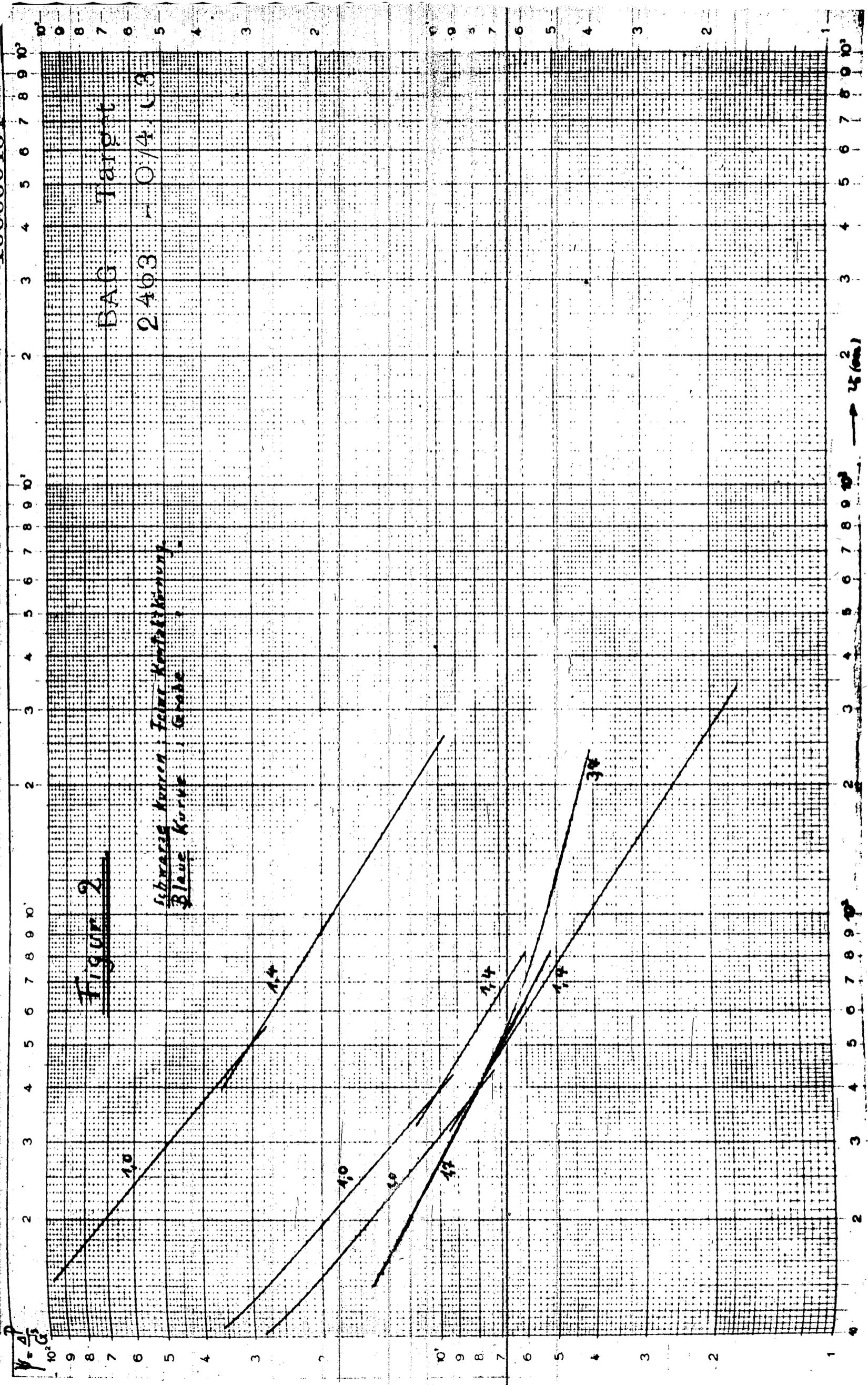
T a b e l l e 2

d_n Korngröße	Ringraumfüllung	λ_B	λ_P	λ_L	λ_{H_2}	λ
I	a) Luft 1)			(0,021)	-	(0,021)
	" "			(0,021)	-	(0,021)
	b) H ₂ 1)			-	(0,046)	(0,046)
	" "			-	(0,045)	(0,045)
II 6,4 mm	a) mit Luft	0,011	-	0,028	-	0,040
	b) " H ₂	0,011	-	-	0,060	0,071
	c) Öl + Luft	0,011	0,033	0,009	-	0,053
	d) Öl + H ₂	0,011	0,033	-	0,019	0,063
III 2,7 mm	a) + Luft	0,028	-	0,021	-	0,050
	b) + H ₂	0,028	-	-	0,045	0,074
	c) Öl + Luft	0,028	0,026	0,009	-	0,063
	d) Öl + H ₂	0,028	0,026	-	0,019	0,073
IV 1,2	a) + Luft	0,034	-	0,021	-	0,055
	b) + H ₂	0,034	-	-	0,045	0,079
	c) + Öl + Luft	0,034	0,023	0,008	-	0,065
	d) + Öl + H ₂	0,034	0,023	-	0,016	0,073

1) Es ist darauf aufmerksam zu machen, daß die erhaltenen Leitfähigkeiten λ_2 und λ_{H_2} selbstverständlich nicht die von Luft oder H₂ sein können, denn in den obigen Rechnungen ist ^{der Vorgang} des Wärmeübergangs als mitbestimmend für die Leitfähigkeit mit eingegangen.



100000464



100000465

Will man aus dem seither Gesagten gewisse Schlußfolgerungen ziehen, so wären es diese:

Die Vorbedingung für eine bestmögliche Kontaktausnutzung ist daher eine möglichst gleichmäßige Temperatur der gesamten Ofenfüllung. Die dafür maßgebenden Faktoren vereinigt in erster Annäherung die Formel auf Seite 27.

Bei gegebener Ofenleistung, d.h. bei gegebenem Q , hängt die maximale Übertemperatur Δ nur noch von den Größen λ und r^2 ab.

Die Wärmeleitfähigkeit einer Syntheserohrfüllung ist für die verschiedenen Kontakte je nach deren Zusammensetzung unterschiedlich, jedoch in allen Fällen so schlecht, daß man in der Praxis über einen lichten Durchmesser von $2r = 1,5$ cm bzw. bei ringförmigem Querschnitt über 1,0 cm Ringdicke nicht hinausging, da sonst ein Durchgehen, d.h. eine örtliche Überhitzung des Kontaktes unvermeidlich war und die Synthese in ungewünschter Richtung verlief.

~~Dieser Zwang zur Verwendung von engen Röhren ist betrieblich gesehen unangenehm und bedeutet für die Fischer-Synthese natürlich eine große Hemmnis. Solange jedoch für die Wärmeabfuhr allein die radiale Wärmeleitung in Frage kommt, läßt sich an diesem Tatbestand nichts ändern.~~

Anders werden die Verhältnisse, wenn man für die Wärmeableitung auch die Wärme Konvektion ins Auge faßt, wenn man also daran denkt, das strömende Gas zur Wärmeabfuhr mit heranzuziehen.

Für den Übergang der Wärme vom Kontakt an das Gas ist maßgebend die Qualität des Wärmeüberganges, die sich in der Wärmeübergangszahl α ($\text{kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ$) ausdrückt. Diese hängt neben einer Reihe von Faktoren von der spezifischen Wärme des Gases und in erster Linie von dessen Bewegungszustand ab, welcher durch seine jeweilige Strömungsform charakterisiert wird: Die laminare und die turbulente Strömung.¹⁾

1) Siehe hierzu: Die Strömung im kontaktgefüllten Rohr.

Innerhalb des laminaren Strömungsgebiets verändert sich die Wärmeübergangszahl α praktisch nicht. Hingegen ist sie im turbulenten Gebiet sehr veränderlich und steigt mit der Gasgeschwindigkeit stark an.¹⁾ Soll durch eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit des Gases auch die Wärmekonvektion für den Wärmeabtransport aus dem Kontakt mit herangezogen werden, so wird man aus dem eben erwähnten Grunde zweckmäßigerweise mit der Strömungsgeschwindigkeit des Gases in das turbulente Gebiet gehen, wodurch dann die effektive Wärmeleitfähigkeit der Kontaktrohrfüllung sehr erheblich verbessert werden kann. Die Wärme wird dann nicht nur wie bei der laminaren Strömung durch Leitung in radialer Richtung an die Rohrwand abgegeben, sondern durch die turbulente Mischbewegung sowohl in radialer Richtung zur Rohrwand als auch in axialer Richtung vom Gas aus der Kontaktzone weggeführt.

Durch die verbesserte Wärmeleitfähigkeit des turbulent durchströmten Kontaktes gelangt man zu dem im Interesse seiner guten Leistung erstrebten besseren Temperaturausgleich innerhalb des Kontaktes. Je nach dem Grad der erreichten Verbesserung ist hiermit auch die Möglichkeit einer Vergrößerung der Synthesrohrquerschnitte gegeben, die ja für eine technische Anlage im Sinne einer günstigen Raum-Zeit-Ausbeute wünschenswert ist. Bemerkte sei dazu, daß dieser Vorteil jedoch durch einen erhöhten apparativen Aufwand infolge der Verwendung größerer Gasgeschwindigkeiten möglicherweise wieder ausgeglichen wird. Durch eine eingehende Kalkulation könnte diese Frage entschieden werden. Die weitere Frage, wie weit durch die veränderte Durchführung der Synthese auch Änderungen der anfallenden Produktqualitäten bedingt sind, kann jedoch nur das Experiment entscheiden.

1) A.P. Colburn, Ind. Engin. Chem. 23, 910 (1931).

gmg. Töll

BAG Target

2463 - 1/4 (3)

100000467