

Сурин, 6. Января 1943. №1

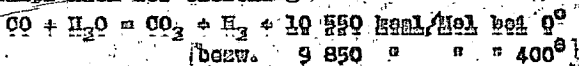
Grundlagen der Oppenzer Druckkonvertierung

00043

Zurück zu Berlin

Da die verschiedenen hier immer wieder eingehenden Anfragen bezüglich der Oppauer Druckkonvertierung beweisen, das weder über dieses Verfahren noch über die Möglichkeiten zur Durchführung der Druckkonvertierung ausreichende Klarheit besteht, soll im folgenden versucht werden, eine gedrängte Zusammenstellung über die hier zu berücksichtigenden Grundlagen zu geben.

Bekanntlich verläuft die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserdampf nach der Gleichung:



Die Gleichgewichtskonstante dieser Gleichung ist durch die Beziehung gegeben:

$$K = \frac{\frac{P_{CO_2}}{P} \cdot \frac{P_{H_2}}{P}}{\frac{P_{CO}}{P} \cdot \frac{P_{H_2O}}{P}} = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = \frac{CO_2 \cdot H_2}{CO \cdot H_2O}$$

Wobei: Der Gesamtdruck $p = p_{CO_2} + p_{H_2} + p_{CO} + p_{H_2O} + p_{H_2}$ fällt also aus dieser Gleichung heraus und an Stelle der einzelnen Partialvolumina p_{CO_2} etc. können die entsprechenden Gasanteile in

Vol. β eingesetzt werden. D.h. aber, durch die Anwendung von Druck kann die Gleichgewichtskonstante und damit die erzielbare Umsetzung in keiner Weise beeinflusst werden.

Die Gleichgewichtskonstante K ist nun außerordentlich stark von der Temperatur abhängig und beträgt (nach Maurel und Bischof):

bei 500 ⁰	rund	5,1
" 400 ⁰	"	12,7
" 300 ⁰	"	43,5.

Praktisch interessiert aber nur das Gebiet bis auf etwa 400° herunter, da die Reaktion meistens zwischen 400 und 420° zum Abschluß gebracht wird. Setzt man z.B. einem Gas mit 5% CO_2 , 36,0% H_2 , 38,6% CO und 19,4% H_2 auf 100 m³ 75,0 kg oder 101 m³ Dampf zu,

es ergibt sich für das frische Gas

00044

$$\frac{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2}{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{2,5 \cdot 18,2}{18,7 \cdot 30,8} = \text{rd.}$$

nach der Berechnung, da nach der Reaktionsgleichung ebenso viele Vol. $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ neu entstehen als Vol. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ verschwinden,

$$\frac{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2}{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{20 \cdot 36,4}{1,7 \cdot 32,7} = 15,1$$

was ungefähr dem Gleichgewicht bei 400° entspricht. Bei einer Umsetzung bis auf

$$\frac{1,7 \cdot 100}{100 - 32,7} = 2,5\% \text{ CO im trocknen Kontaktgas}$$

bleiben also $\frac{32,7}{50,2} \cdot 100 = 65\%$ Wasserdampf unersetzt zurück, d.h. es ist $\frac{100}{100 - 65} = \text{rd.}$ das 2,9fache der zur Umsetzung nötigen Wasserdampfmenge auszuführen.

Könnte man die Reaktion bei 300° beenden, so ließe sich erheblich an Dampf sparen. Für das Frischgas des vorliegenden Beispiels würden dann bereits rd. 41 kg bzw. 55 m^3 Dampf je 100 m^3 Frischgas genügen, und es würde sich aus

$$\frac{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2}{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{3,2 \cdot 24,5}{24,9 \cdot 35,5} \text{ im feuchten Gas}$$

das Verhältnis

$$\frac{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2}{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{25,9 \cdot 47,2}{2,2 \cdot 12,8} = 43,5 \text{ im Gleichgewichtsfall}$$

bei 300° bzw. wieder

$$\frac{2,2 \cdot 100}{100 - 12,8} = 2,5\% \text{ CO im trocknen Kontaktgas ergeben. Der}$$

unersetzbarer Dampf würde auf

$$\frac{12,8 \cdot 100}{35,5} = 36\% \text{ und der Dampfausatz entsprechend auf das}$$

$$\frac{100}{100 - 36} = \text{rd. 1,6fache der theoretischen Dampfmenge zurückgehen.}$$

Leider scheidet aber diese Möglichkeit der Dampfersparnis aus, da die zur Verfügung stehenden Kontakte nur ein Arbeiten bis auf etwa 400° herunter gestatten. Man ist daher gezwungen, den hohen Dampfüberschuß in Kauf zu nehmen und muß versuchen, diesen Nachteil durch weitgehendste Ausnützung der großen Reaktionswärme und der im nicht umgesetzten Dampf enthaltenen Wärme wieder auszugleichen. Dabei sei darauf hingewiesen, daß in Anbetracht der großen zu verarbeitenden Gasmenngen an sich geringfügige wärmewirtschaftliche Verbesserungen bereits zu erheblichen Ersparnissen führen.

Als es z.B. der Unterzeichneten im Jahre 1929 gelang, durch

Einführung einer neuen Wasserkraftabzugsanlage und Veranlassung von Wasser in die heißen Reaktionsgase der Niederdruckkonvertierung. Nur 110 g Wasserdampf pro m³ Frischgas unter Ausnutzung der überschüssigen Reaktionswärme zu verdampfen, führte das bei einer Gesamtfrischgasmenge von 35 889 m³/Std. bereits zu einer Ersparnis von rund 200 000 Mark pro Jahr. Damit war allerdings das Optimum des Dampfverbrauchs der Niederdruckkonvertierung bereits erreicht und eine Verbesserung trotz verschiedener baulicher Änderungen auch in der Zukunft nicht mehr möglich. Der Grund hierfür lag darin, daß bei dem bisherigen Konvertierungssystem mit seinen zentralen Verdunstern und Kühlern (s. Abb. 1), seinen langen Leitungen und seinen großen Apparate-Oberflächen zuviel Wärme durch Leitung und Strahlung verloren geht, und die Wiedergewinnung der Dampfüberschusswärme nicht vollkommen genug gelingt.

Bisher hat man diese Tatsachen offenbar nicht genügend beachtet und das Hoff ausschließlich in der Druckerhöhung des vorliegenden Systems erblickt (Fausser u.a.). Dabei hat man kampfhaft die Behauptung aufrecht erhalten, daß die Druckkonvertierung sich allein durch die Kompressionsersparnisse bewahrt mache. An und für sich fallen zwar dadurch, daß das Frischgas vor der Konvertierung auf den zur Kohlensäure-Auswaschung erforderlichen Druck gebracht wird, die Kompressionskosten für die bei der Umsetzung entstehende Kohlensäure (aus einem Vol.CO entsteht ein Vol.H₂ und ein Vol.CO₂), aus sind in verlässlichen Beispielen (25,9 + 3,2) = 29,1 ^{24,9} = 33,6 = 35,2% der ganzen zu komprimierenden Ausgangsgasmenge fort, aber dafür ist der Zusatzdampf statt mit 2,5 ata mit ca 35 ata zu liefern. Bei richtiger, energiemäßiger Wertzung des Dämpfers bleiben daher von der ganzen Kompressionsersparnis nur etwa 20-30% übrig, sofern nicht auch dieser Rest durch event. höhere Anlagekosten aufgehoben wird.

Einen wirklichen Gewinn kann daher die Druckkonvertierung nur bringen, wenn entsprechend den obigen Ausführungen die gesamte Überschusswärme der Reaktion in größtem Maße als bisher nur Verminderung des Dampfverbrauchs herangezogen wird.

Vom Unterzeichneten wurde daher im Jahre 1934 ein neues Druckkonvertierungssystem herangebracht und in der Folgezeit weiter entwickelt, bei dem der zentrale Verdunster und Kühler verlassen und jeder Ofen mit einem eigenen neuartigen Verdunster, der gleichzeitig auch als Kühler wirkt, versehen ist, während die

Umsetzung in einem Röhrenkontaktofen unter erhöhtem Druck (ca 30 Atm.) vorgenommen wird. Durch den erhöhten Druck ergeben sich kleine Apparate mit großen Leistungen, kleinen Oberflächen und dementsprechend geringen Wärmeverlusten, während der Röhrenkontaktofen die Übertragung der Reaktionswärme an das Frischgas unmittelbar im Ofen und damit eine möglichst verlustfreie Ausnützung der Reaktionswärme bei gleichzeitiger Einhaltung der günstigsten Reaktionstemperaturen gestattet. Das aus dem Verdunster (Schenkühler s.8.5) kommende Frischgas tritt dabei unten in den Raum zwischen den mit Kontakt gefüllten Röhren ein, wärmt sich beim Hochsteigen vor und strömt oben annähernd mit Reaktionstemperatur in die Kontaktrohre, die es von oben nach unten durchzieht. (S. Abb. 2).

Auf Vorschlag von Herrn Dipl.-Ing. Markert wurde später hinter diesen Röhrenofen ein Schichtofen geschaltet, der mit dem Röhrenofen unmittelbar zusammengeflanscht ist und daher mit diesem ein geschlossenes System bildet. Durch diese Kombination ist es möglich, den Röhrenofen ohne Rücksicht auf die Endanalyse mit sehr hoher Belastung zu fahren, da in ihm, entsprechend der Entfernung vom Reaktionsgleichgewicht, die Reaktionsgeschwindigkeit noch sehr groß ist, und die restliche Umsetzung auf den gewünschten CO-Gehalt (1 - 2%) herunter im nachgeschalteten Schichtofen mit einer der dortigen geringen Reaktionsgeschwindigkeit entsprechenden kleinen Gasgeschwindigkeit durchgeführt werden kann. Dabei ist gleichzeitig auch die Möglichkeit gegeben, die Temperatur zwischen beiden Öfen durch Einspritzen von Wasser zu regulieren, was sich allerdings bis jetzt als unnötig erwiesen hat. Dieses kombinierte Ofensystem gewährleistet also hohen Gasdurchsatz (25 000 m³/Std. und System), d.h. also geringe Anlagekosten, bei guter Umsetzung und weitestgehender Ausnützung der Reaktionswärme. Damit war aber erst die eine Seite des Druckkonvertierungsproblems erledigt, und es handelte sich nun noch darum, die weit wichtigere und schwierigere Frage der Ausnützung der Restdampfwärme zur Anfeuchtung des Frischgases in vollkommenerer Weise als bisher zu lösen.

Bisher erfolgte im Niederdruck die Anfeuchtung des Frischgases in der Weise, daß zunächst das heiße Kontaktgas durch direkt Berieselung mit Kühlwasserüberschuß in einem Kühlturm unter Entzug der Restdampfwärme abgekühlt und das Frischgas in einem Verdunster mit dem aus dem Kühler kommenden heißen Kreislaufwasser

berichtet und angefeuchtet wird. (S. Abb. 1). Dieses Verfahren kann zwar ohne weiteres mit dem Oppauer Ofenapparat verbunden werden, gestattet aber, wie bereits angedeutet, keine ausreichende Abminderung der Überschußwärme des Kontaktprozesses.

Dadurch, daß zur Sättigung des Frischgases zwei Wärmeaustauscher nötig sind, ergibt sich eine doppelte Temperaturdifferenz (einmal vom Kontaktgas zum Kreislauf-Kühlwasser und darnach vom Kreislauf-Kühlwasser zum Frischgas), die durch die mit dem Wasserkreislauf verbundenen Abkühlungsverluste noch erhöht wird.

Außerdem hat die direkte Gaskühlung mit Kreislauf-Kühlwasser den Nachteil, daß, sobald die Kontaktgastemperatur beim Eintritt in den Kühler über der Sättigungstemperatur des Kontaktgases liegt, das Kontaktgas Kreislaufwasser verdunstet und mit nach oben nimmt und dadurch den Wärmeaustausch verschlechtert. Die über der Sättigungstemperatur liegende fühlbare Wärme des Kontaktgases kann daher nur schlecht ausgenutzt werden.

Diesen Nachteil kann man zwar vermeiden, wenn man an Stelle des Kühl-Wasserkreises einen Behälterkühler verwendet, muß aber dann entsprechend der indirekten Kühlung eine erhöhte Temperaturdifferenz zwischen Kontaktgas und Kreislauf-Kühlwasser in Kauf nehmen, die sich nur durch ganz übermäßig große Kühlflächen ausgleichen läßt.

Vom Unterzeichneten wurde daher gleichzeitig mit dem Ofensystem im Jahre 1934 das völlig neue "Schaumverdunstor-Kühlprinzip" (D.R.P. a.) eingeführt, welches die Frischgas-Sättigung auf ganz einfachem Wege löst. Die Kühlung des wasserdampfhaltigen Kontaktgases erfolgt dabei indirekt in einem Röhrenkühler, aber nicht mit Wasser allein, sondern mit Wasser und Gas gleichzeitig. Während man also normaler Weiseängstlich darauf bedacht ist, den Wärmeübergang bei Flüssigkeiten nicht durch die Anwesenheit von Gas zu stören, wird hier absichtlich dem Kühlwasser Gas zur Erhöhung des Wärmeüberganges zugesetzt. Zu diesem Zweck wird in das Kühlwasser das Gas mittels eines besonderen Vorrichtungsmittels mittels eines mit seiner hohen Geschwindigkeit eingeführt, daß sich auf der ganzen Kühlseite um die Kühlrohre herum von oben bis unten ein zusammenhängender Schaum bildet, der sich in stürmischer Bewegung befindet. Es stellt sich also auf der Kühlseite ein Zustand her wie etwa bei einer überkötenden Destillationskolonne.

An jeder Stelle der einzelnen Kühlrohre befindet sich jetzt außen ausschließlich Schaum, bestehend aus dicht zusammengedrückten quantitativen Wasserblöcken, die das eingeführte Frischgas um-

schließen, während eine ununterbrochene Stillwasserströmung nach wie in ganz geringer Ausdehnung unterhalb der Gaswässer nachbleibt.

Der Wärmeübergang erfolgt daher von den Kühlrohren an die Haut der die Bohre unmittelbar berührenden Blasen und von da weiter von Blase zu Blase, wobei die Wasserschicht der einzelnen Blasen ihre Wärme unter Verdunstung an das von ihr eingeschlossene Gas abgibt. Auf diese Weise ist nicht nur die Verdunstungsoberfläche ganz außerordentlich vergrößert, sondern gleichzeitig die Heißlichkeit geschaffen, das an jeder Stelle des Kühlrohrs die im Innern des Kühlrohrs durch Kondensation von Wasserdampf frei werdende Wärmemenge außer sofort zur Verdunstung von Wasser der Blasenhäute in das umschlossene Frischgas übertragen werden kann.

Entsprechend der durch die Verdunstung bedingten Volumenzunahme und der weiteren Wärmeaufnahme dehnen sich die Blasen beim Hochsteigen aus, während gleichzeitig die Blasenohrfläche immer dünner wird, bis diese schließlich vom Frischgas vollkommen aufgenommen und damit festlos in Dampf umgewandelt ist. Infolge der hohen Gassgeschwindigkeit kochen und brodeln die Blasen zwischen den Rohren heftig durcheinander, sodaß gleichzeitig eine intensive Rührwirkung und damit ein gleichmäßiger Wärmeaustausch im ganzen Kühler erzielt wird. Da die Blasenohrfläche sehr fein, die Blasenoberfläche sehr groß und die eingeschlossene Gasmenge verhältnismäßig ebenfalls groß ist, so erfolgt die Verdunstung mit großer Geschwindigkeit und es ergibt sich ein Wärmeübergang, der zwei bis drei mal so groß ist als bei Kühlung mit Wasser ohne Gaszusatz. Es gelingt daher ohne jeden Kühlwasserüberschuß auszukommen, d.h. es braucht nur soviel Kühlwasser zugeführt zu werden, als verdampft werden soll. Das Umpumpen von Kreislaufwasser mit all seinen Nachteilen fällt daher fort und, da die Kühlung gleichzeitig mit der Verdunstung im gleichen Apparat durchgeführt wird, so wird außerdem ein Kühlturm und der damit verbundene Wärmeverlust gespart und die Anlage im ganzen entsprechend einfacher. Bei gleicher Kontaktgastemperatur liegt die Frischgasausgangstemperatur bei diesem Schaum-Verdunstungskühler um etwa 5° höher als bei dem normalen Kühler-Verdunsteter-Prinzip und etwa 8° höher als bei dem Kühler-Verdunsteter-Verfahren mit indirekter Kühlung, da die Wärmeverluste erheblich geringer sind, nur ein einziger Wärmeübergang von Kontaktgas an Frischgas auftritt und eine viel innigere Berührung zwischen Wasser und Gas erzielt wird.

IS dem hier vorliegenden Temperaturgebiet bedeutet aber eine Temperaturerhöhung des Frischgases um 5° bereits eine Wasserdampfabnahme von 100 g/m^3 , sodaß die Frischgas-Sättigung erheblich günstiger ausfällt als bei den anderen beiden Sättigungs-Verfahren, zumal auch die Ausnutzung der über der Sättigungstemperatur liegenden Kontaktgaswärme im Schaum-Verdunstungs-Kühler am besten gelingt.

Die Wirkungsweise dieses neuen Schaumkühlers ist durch zahlreiche Versuche bewiesen und durch Herrn Dipl.-Ing. Markert auch rechnerisch restlos geklärt, sodaß jeder Schaumkühler für alle in Frage kommenden Verhältnisse im voraus mit Sicherheit berechnet werden kann. Wie die Versuche gezeigt haben, ist die Wärmeausnutzung bei diesem neuen Kühler so günstig, daß der Dampfanteil sogar unter den für die Umsetzung erforderlichen Betrag gesenkt werden kann. Die Versuche haben außerdem ergeben, daß sich durch Änderung der Schaumschicht-Höhe der Ofengang leicht beeinflussen läßt, während dies beim Kreislauf-Kühler- und Verdunstersystem schlecht oder gar nicht möglich ist, da einmal dieses System nur bei einer ganz bestimmten Kreislaufwassermenge den günstigsten Effekt ergibt, und zum andern bei der großen Kühlwassermenge sich Änderungen nur wenig und außerdem erst nach viel zu langer Zeit bemerkbar machen.

Mit diesem neuen Schaum-Kühler ist daher auch das zweite Problem, die Ausnutzung der Restdampfwärme vom Kontaktgas, gelöst, und zusammen mit der beschriebenen Ofenkonstruktion ein Druckkonvertierungssystem geschaffen, das sowohl betriebsmäßig als auch bezüglich der Anlagekosten gegenüber dem bisherigen System, gleichgültig ob es bei Niederdruck oder erhöhtem Druck betrieben wird, ganz erhebliche Ersparnisse bringt.

Für Oppauer Verhältnisse hat z.B. die Rechnung ergeben, daß die Kosten einer neuen Druckkonvertierungsanlage sich durch die Ersparnisse gegenüber Niederdruckbetrieb in längstens $1\frac{1}{2}$ Jahren bezahlt machen.

Anlage.

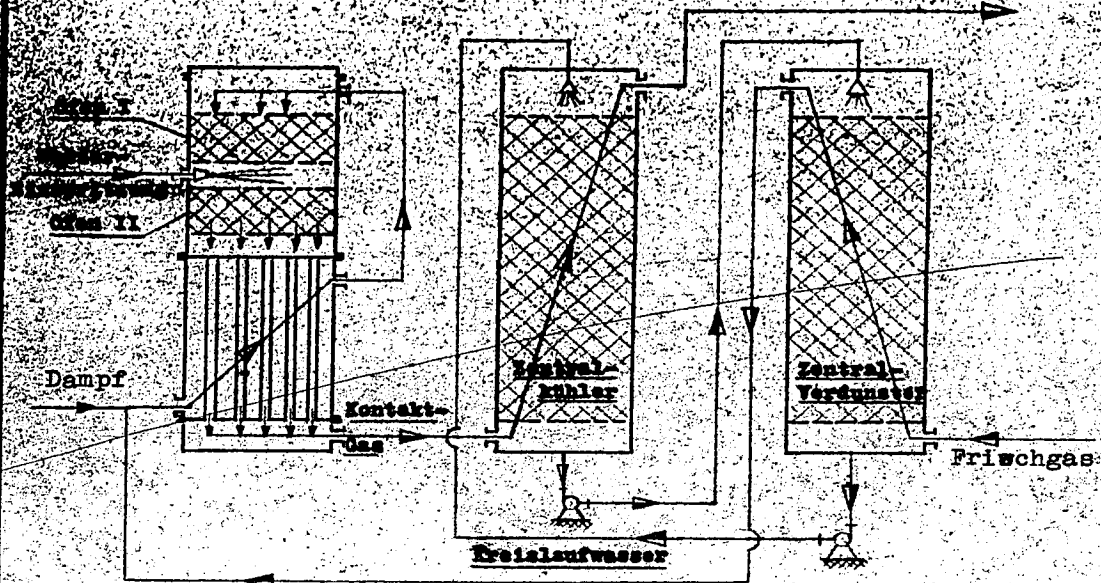
Heinrich

Niederdruckkonvertierung

00050

Abbildung 1

Kontaktgas zum Schlusskühler



Druckkonvertierung Oppau

Abbildung 2

