

Kuhrbenzin-Aktiengesellschaft

Abt. Betriebskontrolle

Vlk./Ka.

991682

3441 - 30/5 01 - 55

Berechnung der theoretischen Ausbeute aus Synthese- und Restgasanalysen.

In folgendem soll eine Berechnungsmethode der Ausbeute aus Synthese- und Restgasanalysen zur Diskussion gestellt werden.

Die Berechnung beruht auf der Restgasanalyse nach der Aktivkohle. Das bedeutet, dass Gasolmengen und gegebenenfalls Benzink Mengen, die durchgeschlagen, in der Ausbeutezahl nicht erfasst werden. Die berechnete Ausbeute gibt also eine Menge an, die mit der gemessenen Ausbeute übereinstimmen müsste, und zwar die Gesamtausbeute. Eine Trennung nach flüssiger und gasförmiger Ausbeute ist nicht möglich. Die Berechnung selbst wird nach folgenden Gesichtspunkten ausgeführt:
Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbilanz muss aufgehehen.

Die Umsatzberechnung von CO und H₂ wird getrennt durchgeführt. Von den umgesetzten Mengen werden die einzelnen Reaktionsprodukte, wie CO₂, CH₄ und Reaktionswasser, abgezogen. Als Rest bleibt eine gewisse Menge CO und H₂. Diese beiden Mengen müssen in einem bestimmten Verhältnis stehen, das sich aus dem C/H₂-Verhältnis in den erzeugten Kohlenwasserstoffen ergibt, das z. B. bei der NS nach Angaben Dr. Grimme (s. Aktanotiz Dr. Schuff) 1:1,18 betragen soll. Wird diese Verhältniszahl bei Durchrechnen der Analysen bei der N₂- oder Mengenkontraktion nicht erreicht, so muss aus dem Ergebnis geschlossen werden, dass entweder die Kontraktion oder die Analysenwerte falsch sind. Es ergibt sich nun bei der Rechnung, dass, wenn man eine Unsicherheit in den Analysenwerten für CO und H₂ vor allem im Restgas annimmt will, die Änderung des Umsatzes nur unwesentlich ist und bei einer Variation dieser Werte um eine wesentliche Größe, z.B. 1 Punkt im Restgas, das Verhältnis der für die Kohlenwasserstoffe übrigbleibenden C- und H₂-Mengen sich nur unwesentlich ändert. Erheblich beeinflusst wird aber das Ergebnis durch eine Variation der CO₂-Bildung. Diese kann dadurch erreicht werden, dass man durch Probieren die Kontraktion so lange ändert bis sich das erforderliche C/H₂-Verhältnis für die erzeugten Produkte ergibt. Die

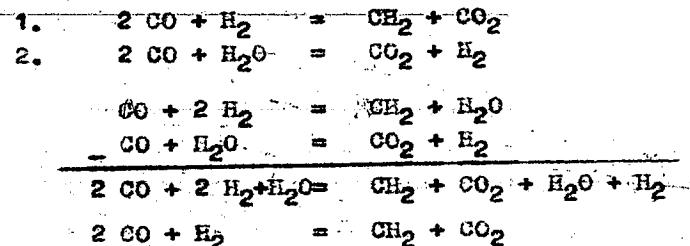
Ruhrlenzen Aktiengesellschaft
Eduard von Kötten

801683

andere Möglichkeit ist die, den CO_2 -Wert der Restgasanalyse bei unveränderter Kontraktion zu erhöhen, bis wiederum das gewünschte Verhältnis erreicht ist.

Die Durchrechnung beider Möglichkeiten ergibt, dass die ermittelten Ausbeuten nur um 3,4 % von einander abweichen, sodass die Entscheidung über die hier vermuteten Fehlerquellen (Kontraktion oder CO_2 -Wert) verhältnismässig unwesentlich ist, sofern man überhaupt eine der beiden annimmen will.

Zur Berechnung selbst ist noch zu sagen, dass bei jeder CO_2 -Bildung angenommen wird, gleichgültig nach welcher Reaktion sie erfolgt, daß für je 1 Mol CO_2 für 2 Mol umgesetzten CO kein H_2 zur Reaktionswasserbildung notwendig ist.



Als Beispiel sind nach dieser Methode die theoretischen Ausbeuten für den Monat September für die DS und NS gerechnet.

	DS	CO_2	C_{Hm}	CO	H_2	$\text{CH}_4 +$	N_2	C.Z.
theor. Sygas	13,9	-		16,7	52,3	0,4	6,7	1,00
Restgas	46,8	0,3		8,7	8,3	11,4	22,5	1,10
				N_2 -Kontraktion		70,25		
Sygas	13,9	-		26,7	52,3	0,4		
	14,52	0,09		2,59	2,47	3,39		
	+ 0,62	0,09		24,11	49,83			
CO_2 -Bildung				- 0,62	+ 0,62			
				23,49	50,45			
Reaktionswasser						23,49		
						26,96		
$\text{CH}_4 + \text{C}_{\text{Hm}}$				- 3,63	- 6,62			
				19,86	20,34			

Verbrauch	CO	H ₂
für CH ₄₊	$3,39 \times 1,10 = 3,73$	$3,39 \times 2,10 = 7,12$
	$- 0,40$	$- 0,80$
	<u>3,33</u>	<u>6,32</u>
für C _n H _m	$0,09 \times 3,3 = 0,30$	$0,30$
	<u>3,63</u>	<u>6,62</u>

Aenderung der Kontraktion auf 68,3 %

13,9	-	26,7	52,3	0,4
<u>15,46</u>	<u>0,10</u>	<u>2,76</u>	<u>2,63</u>	<u>3,61</u>
+ 1,56		23,94	49,67	
CO ₂ -Bildung		<u>- 1,56</u>	<u>+ 1,56</u>	
		22,38	51,23	
Reaktionswasser			<u>22,38</u>	
			28,85	
CH ₄₊ + C _n H _m		<u>3,98</u>	<u>7,10</u>	
		18,50	21,75	O/H ₂ = 1,175

Verbrauch	CO	H ₂
CH ₄₊	3,97	7,59
	<u>- 0,40</u>	<u>- 0,80</u>
	<u>3,57</u>	<u>6,79</u>
C _n H _m	<u>0,31</u>	<u>0,31</u>
	<u>3,88</u>	<u>7,10</u>

Ausbeute $\frac{18,50 \times 12}{22,4} = 99,0 \text{ g}$

$$\frac{21,75 \times 2,016}{22,4} = \frac{19,5 \text{ g}}{118,5 \text{ g/Rm}^3 \text{ Sygas} = 150 \text{ g/Rm}^3 \text{ I-Gas}}$$

Aenderung des CO₂-Restgaswertes:

$$\frac{13,9}{52,0} \quad \frac{26,7}{0,3} \quad \frac{52,3}{2,7} \quad \frac{0,4}{8,3} \quad \text{Kontr. } 70,25 \%$$

13,9	26,7	52,3	0,4
<u>15,48</u>	<u>0,09</u>	<u>2,59</u>	<u>2,47</u>
			<u>3,39</u>
1,58	24,11	49,83	
<u>CO₂-Bildung</u>	<u>-1,58</u>	<u>1,58</u>	
	22,53	51,41	
<u>Reaktionswasser</u>		<u>22,53</u>	
		23,88	
<u>CH₄₊ + C_nH_m</u>	<u>3,62</u>	<u>6,62</u>	
	18,90	22,26	C/H ₂ = 1,178

$$\text{Ausbeute C} \quad \frac{18,90 \times 12}{22,4} = 101,2\%$$

$$\text{H}_2 \quad \frac{22,26 \times 2,016}{22,4} = \frac{20,06}{121,2 \text{ g/Nm}^3 \text{ Sygas}} \\ = 153,2 \text{ g/Nm}^3 \text{ I-Gas}$$

BS	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄₊	H ₂	H ₂ -fein	C.Z.
Sygas	14,7	-	26,2	52,2	0,4	6,5	6,38	1,02
Restgas	46,9	0,3	6,8	13,4	12,5	20,1	18,7	1,08

14,7	26,2	52,2	0,4
<u>16,0</u>	<u>0,1</u>	<u>2,32</u>	<u>4,57</u>
<u>1,30</u>		<u>23,88</u>	<u>47,63</u>

Verbrauch

CO	H ₂
4,51	8,57
<u>0,40</u>	<u>0,80</u>
4,21	8,07
<u>0,34</u>	<u>0,34</u>
4,55	8,41

<u>CO₂-Bildung</u>	<u>-1,30</u>	<u>+1,30</u>
	22,58	48,93
<u>Reaktionswasser</u>		<u>22,58</u>
		26,35
<u>CH₄₊ + C_nH_m</u>	<u>4,55</u>	<u>-8,41</u>
	18,03	17,94
C/H ₂	=	1 : 0,99

951686

- 5 -

Rohrleitung Aktiengesellschaft
Unternehmensleitung

1. Änderung der Kontraktion

Kontraktion = 63,5 %

14,7	26,2	52,2	0,4	Vorbruch	
17,12	0,11	2,43	4,89	4,56	
2,42	23,72	47,31		CO	H ₂
CO ₂ -Bildung	2,42	2,42		4,93	9,50
Reaktionswasser	21,30	49,73		0,40	0,80
CH ₄₊ + CnHm	4,99	9,06		4,53	8,70
	16,41	19,37		+ 0,36	0,36
C/H ₂	= 1 : 1,18			4,89	9,06

Ausbeute: C $\frac{164,1}{22,4} \times 12 = 87,9$ g

$$\begin{aligned} H_2 & \frac{193,7}{22,4} \times 2,016 = 17,3 \text{ g} \\ & 105,2 \text{ g/Nm}^3 \text{ Sygas} \\ & 134,2 \text{ g/Nm}^3 \text{ I-Gas} \end{aligned}$$

2. Änderung des CO₂-Wertes

14,7	26,2	52,2	0,4		
50,0	6,8	13,4	12,5		
14,7	26,2	52,2	0,4		
17,05	0,10	2,32	4,87	4,26	
2,35	23,98	47,63			
CO ₂ -Bildung	2,35	2,35			
Reaktionswasser	21,53	49,98			
CH ₄₊ + CnHm	4,55	8,41			
	16,98	20,04			
C/H ₂	= 1 : 1,18				

Ausbeute: C $\frac{169,8}{22,4} \times 12 = 90,9$ g

$$\begin{aligned} H_2 & \frac{200,4}{22,4} \times 2,016 = 18,0 \text{ g} \\ & 108,9 \text{ g/Nm}^3 \text{ Sygas} \\ & 138,9 \text{ g/Nm}^3 \text{ I-Gas} \end{aligned}$$

091087

- 6 -

Ruhrlbenzin Aktiengesellschaft
Unternehmensbericht

Setzt man diese berechneten Werte ein, so ergibt sich folgende Produktion:

1. bei Änderung der Kontraktion:

$$\text{DS} \frac{150 \times 23,44 \times 10^6}{10^6} = 3517 \text{ t}$$

$$\text{NS} \frac{134,2 \times 13,73 \times 10^6}{10^6} = 1843 \text{ t}$$

$$5360 \text{ t}$$

und eine mittlere Ausbeute von 144,2 g/m³ I-Gas

2. Änderung des CO₂-Wertes

$$\text{DS} \frac{153,2 \times 23,44 \times 10^6}{10^6} = 3590 \text{ t}$$

$$\text{NS} \frac{138,9 \times 13,73 \times 10^6}{10^6} = 1968 \text{ t}$$

$$5498 \text{ t}$$

und eine mittlere Ausbeute von 147,8 g/m³ I-Gas

Die nach der Mengenmessung der B.K. ermittelte Ausbeute betrug für den Monat September 140,1 g. Sie liegt also 4 - 8 g unter der berechneten,

Die gleiche Rechnung wurde für die I. Dekade Oktober durchgeführt.

Syngas	CO ₂	CnHm	CO	H ₂	CH ₄₊	N ₂	C.Z.
	14,4	-	26,1	52,7	0,4	6,40	
Restgas	47,9	0,09	9,7	8,5	10,6	23,00	1,10

angenommene Kontraktion 68,2 %

	14,4	-	26,1	52,7	0,4	Verbrauch
	15,18	0,09	3,07	2,7	3,36	CO H ₂
	+ 0,78		23,03	50,00		3,70 7,06
CO ₂ -Bildung			0,78	0,78		0,40 0,80
			22,25	50,78		3,30 6,26
Reaktionswasser				22,25		0,31 0,31
				28,53		3,61 6,57
CH ₄₊ + CnHm			3,61	6,27		
			18,96	21,96	C/H ₂	= 1,178

001088

- 7 -

Ruhrlorzen Aktiengesellschaft
Chemische Fabrik

$$\text{Ausbeute: C} \quad \frac{18,64 \times 12}{22,4} = 99,8\%$$

$$\text{H}_2 \quad \frac{21,96 \times 2,016}{22,4} = \frac{19,8\%}{119,6 \text{ g}/\text{Nm}^3 \text{ Sygas}} \\ 151,8 \text{ g}/\text{Nm}^3 \text{ I-Gas}$$

HS	CO ₂	CnNm	CO	H ₂	CH ₄₊	H ₂	C-Z.
Sygas	14,5	-	25,3	52,6	0,4	6,18	
Restgas	47,8	0,9	6,8	14,5	11,8	17,70	1,14
H_2 -fein Kontraktion = 65,1 %							
gerechnet = 64,8 %							

						Verbrauch
	14,5	26,3	52,6	0,4		
	<u>16,83</u>	<u>2,39</u>	<u>5,10</u>	<u>4,12</u>		
	+ 2,33	23,91	47,50			
CO ₂ -Bildung		<u>2,33</u>	<u>2,33</u>			
		21,58	49,83			
Reaktionswasser			<u>21,58</u>			
			28,25			
CH ₄₊ + CnNm		<u>5,12</u>	<u>8,88</u>			
		16,46	19,37			
				<u>0,79</u>	<u>0,79</u>	
				5,12	8,88	
				<u>0/H₂</u>	= 1,177	

$$\text{Ausbeute} \quad \text{C} \quad \frac{164,6 \times 12}{22,4} = 68,2\%$$

$$\text{H}_2 \quad \frac{193,7 \times 2,016}{22,4} = \frac{17,4\%}{105,6 \text{ g}/\text{Nm}^3 \text{ Sygas}} \\ 133,9 \text{ g}/\text{Nm}^3 \text{ I-Gas}$$

$$\text{Theoretische Produktion: } 133,9 \times 4\ 541\ 700 = 608 \text{ t} \\ 151,8 \times 8\ 310\ 530 = 1\ 262 \text{ t} \\ 12\ 852\ 250 \quad 1\ 570 \text{ t} \\ 1\ 874 \text{ t}$$

gefunden Produktion

$$\text{Mittlere Ausbeute} \quad 145,5 \text{ g}/\text{Nm}^3 \text{ I-Gas} \\ \text{gefunden Ausbeute} \quad 146,1 \text{ g}/\text{Nm}^3 \text{ I-Gas}$$

- 8 -

Die Berechnung nach dieser Methode führt also zu guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Nun ist allerdings zu sagen, daß unsere Restgasanalyse heute bei den A.K.-Anlagen nicht ganz der wirklichen Restgaszusammensetzung bei der Synthese entsprechen. Die Kohlensäure und CH_4 und C_2H_6 , die von der A.K. II herausgenommen werden erscheinen über die Rückblasung im Restgas nach A.K.I. Auch die Ammoniagase aus Form III gehen zur NS. Beide Gasmengen verschieben die theoretische Ausbeute zu Ungunsten der NS und umgekehrt zu Gunsten der DS. Weiterhin ist die Restgasanalyse nach A.K.I z. Z. durch teilweise Rückblasen des C_2H_4 -Gases CTH vor die A.K.I verfälscht, sodass auch hierdurch die Ausbeuteberechnung der NS unsicher wird.

Grundsätzlich erscheint mir die Berechnungsart brauchbar zu sein, vor allem, wenn man schnell die Ausbeute ermitteln will ohne die zeitraubenden Tieftemperaturanalysen abwarten zu müssen. Auch die von der Synthese wirklich erzeugte Produktion gegenüber der gewöhnlichen lässt sich so ermitteln, wenn man eine Endgasprobe über Kühlerr und Aktiv-Kohle zieht, die sämtliche gebildeten Kohlenwasserstoffe ab C_3 sicher herausnimmt. Gleichfalls würde sich auf diese Weise die Erzeugung einzelner Öfen oder Stufen schnell ermitteln lassen.

Um die vorgeschlagene Methode exakter zu gestalten, wären noch folgende Bestimmungen erforderlich.

- 1.) Bestimmung des C/H_2 -Verhältnisses in der gesamten Produktion (flüssig und gasförmig) von DS und NS.
- 2.) Bestimmung der C-Zahl in den durchschlagenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die in vorliegender Beispielrechnung mit 3,3 in Anlehnung an die Hoesch-Methode gerechnet wurde. Diese Zahl ist sicher zu hoch. Es wurde bei der NS mit einem Wert von 2,5 für die I. Dekade Oktober gerechnet, da hier das C_{Hm} sicher zu einem großen Teil aus Aethylen der Dubbsanlage bestand. Große Fehler können hierdurch aber nicht eintreten, da der Einfluss des C_{Hm} -Wertes selbst nicht groß auf das Ergebnis ist.

Ddr.: Alberts Neweling
Feisst
Schuff

H. J. K.

001090

*Ruhrländern Aktiengesellschaft
Gesamtkonzern
Oberhausen-Holten*

Oberhausen-Holten, den 9. Mai 1939
RE DVA. Er/Vg.-

Druckversuchsanlage.

Beispiel zur Auswertung einer Restgasanalyse:

Sygas:	Restgas nach A.-Kohle:	
CO ₂	14,2 Vol %	35,8 Vol %
Cn Hm	0,0	0,2 "
O ₂	0,1	0,1 "
CO	28,1	18,0 "
H ₂	54,2	31,4 "
CH ₄	0,5	7,4 "
N ₂	2,9	7,1 "
C-Z.		1,12 "

$$\text{CO : H}_2 = 1,93$$

Kontraktion:	nach CO ₂ :	60,4 Vol %
	H ₂ :	59,2 "
	Menge:	59,0 "

wach Kontraktion aus Menge und N₂ im %

59,1 %

Die nachstehende Berechnung geht vom nutzbaren CO = H₂/2 aus:

CO aus Sygas: 28,1 (27,1 nutzb. CO)

CO aus Restgas: 7,4 (über die Kontr. errechnet)

20,7

CO - Umsatz: $\frac{20,7}{27,1} \cdot 100 = 76,4\%$ vom eingesetzten

nutzbaren CO.

Unter der Voraussetzung, dass Cn Hm hauptsächlich auf C₃H₆ besteht und unter Berücksichtigung der C-Zahl für das CH₄₊ abzüglich des durch das Sygas eingebrachte CH₄ errechnet

sich

Durchschrift

Ruhrlingen Aktiengesellschaft
Gesamtanlagen

sich	$\text{CO}_2 = 35,8 - 34,7 = 1,1$
Cn Hm als C_3H_6	= 0,6
CO	18,0
CH_{4+}	<u>8,3</u> 28,0
CH_4 aus Sygas	- <u>1,2</u> 26,8

$$\text{CO aus Sygas: } 28,1$$

$$\text{CO}_2 + \text{Cn Hm} + \text{CO} + \text{CH}_{4+} \text{ aus Restgas: } -11,0 \text{ (über die Kontr. errechnet)}$$

$$17,1$$

$$\text{CO - Verflüssigung: } \frac{17,1 \cdot 100}{27,1} = 63,0 \% \text{ vom eingesetzten nutzbaren CO.}$$

$$\text{CO - Verflüssigungsgrad: } \frac{63,0 \cdot 100}{76,4} = 82,3 \%$$

(Verflüssigung des eingesetzten nutzbaren CO.)

Vergasung: (CO_2 - Bildung, Cn Hm und CH_{4+})

Berechnet auf umgesetztes nutzbares CO ergibt sich über die Kontraktion für die CO_2 - Bildung:

$$\frac{1,1 \cdot 40,9}{20,7} = 2,17 \%$$

für die $(\text{CH}_{4+} + \text{Cn Hm})$ - Bildung:

Cn Hm als C_3H_6	= 0,6
CH_{4+}	+ <u>8,3</u> 8,9
- CH_4 aus Sygas	<u>1,2</u> 7,7

$$\frac{7,7 \cdot 40,9}{20,7} = 14,5 \%$$

$$\Sigma - Vergasung: 2,17 + 14,5 = 16,67 \%$$

d.h.: Verflüssigungsgrad + Vergasung = CO - Umsatz

$$82,3 + 16,7 = 100.$$

Durchschrift

Wenn in diesem Beispiel die praktische Ausbeute an flüssigen Produkten

103 g/Nm³ Sygas
war, so würde dies eine CO - Verflüssigung von
 $\frac{CO \cdot 14,16 \cdot 100}{22,4 \cdot 27,1} = 103$

CO-Verfl. = 60,2 % vom eingesetzten nutzbaren CO bedeuten.

Praktischer CO-Verflüssigungsgrad:

$$\frac{60,2 \cdot 100}{76,4} = 78,7\%, \text{ das ist die praktische}$$

Verflüssigung des umgesetzten nutzbaren CO. Der Verlust berechnet sich demnach zu

$$82,3 - 78,7 = 3,6\%$$

vom umgesetzten nutzbaren CO.

Er besteht in der Rücksicht aus Gasol und den wasserlöslichen Produkten.

Umsatz von CO + H₂:

Sygas:	CO	28,1 %	Restgas:	18,0 %
	H ₂	54,2 %		31,4 %
		82,3 %		49,4 %

CO + H₂ im Sygas: 82,3 (17,7 % Inerte)

CO + H₂ im Restgas: 20,2 (Über die Kontr. errechnet)
62,1

CO + H₂ - Umsatz: 75,5 %

Dieser Σ - Umsatz setzt sich zusammen aus dem

$$CO - \text{Umsatz} = 73,6\%$$

$$H_2 - \text{Umsatz} = 76,2\%$$

d.h., bedingt durch die Methan- und Paraffinbildung wird mehr H₂ als CO umgesetzt.

Bezieht man die Vergasung auf den Σ - Umsatz von CO + H₂, so kommt man zu einer

$$CO_2 - \text{Bildung von } \frac{1,1 \cdot 40,9}{62,1} = 0,73\%$$

Durchschrift

und einer $\text{CH}_4 + \text{Cn}$ Um-Bildung von $\frac{7,7 \cdot 40,9}{62,1} = 5,09\%$

Hieraus errechnet man die Σ -Vergasung von

$$0,73 + 5,09 = 5,82\%$$

bezogen auf den Σ -Umsatz von $\text{CO} + \text{H}_2$.

Verbrauchsverhältnis: $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : x$

$$\text{Sygas CO} = 28,1 \quad \text{H}_2 = 54,2$$

$$\text{Restgas CO} = \frac{7,4}{20,7} \quad \text{H}_2 = \frac{12,9}{41,3}$$

$$\underline{20,7 : 41,3 = 1 : 2,0}$$

Da nun (siehe oben) tatsächlich mehr H_2 als CO , bedingt durch die Methan- und Paraffinbildung, verbraucht wird, so ist in diesem Falle der Mehrverbrauch an H_2 durch die zusätzliche CO_2 -Bildung kompensiert, in der Form einer Konvertierung:



$$\text{CO-Umsatz} = 73,6\%$$

$$\text{H}_2\text{-Umsatz} = 76,2\%$$

$$\underline{\text{H}_2\text{-Mehr-Umsatz} = 2,6\%}$$

HJ