

3

A 13

Über die Kohlenoxyd- und Wasserstoffbilanz
als Hilfsmittel der Synthesenkontrolle.

672

Zur Kontrolle der Betriebsverhältnisse werden heute wohl auf allen Syntheseanlagen Kohlenstoffbilanzen herangezogen. Hauptächlich die Brabag hat sich frühzeitig solchen Berechnungen zugewandt, und wir verdanken den Arbeiten auf Schwarzhöhe den zuverlässigen Nachweis, daß die in die Synthese eingesetzten Kohlenstoffmengen und die als Reaktionsprodukte einschließlich Restgas ausgebrachten Kohlenstoffmengen miteinander übereinstimmen. Das erscheint als eine Selbstverständlichkeit, deren Bestätigung trotzdem einigen Werken bis heute Mühe macht. Ungenauigkeiten in der Erfassung der Reaktionsprodukte und der Gas-mengen können allein die Gründe für solche Fehlbilanzen sein.

Nachdem aber von Schwarzhöhe das positive Ergebnis vorliegt, daß das Kohlenstoffgewicht in den ausgebrachten flüssigen, festen und gasförmigen Reaktionsprodukten mit dem Gewicht des umsetzbaren Kohlenstoffs im Synthesegas übereinstimmt, ist heute der einfachere Weg erlaubt, statt durch Messung, nur durch Rechnung aus der Abnahme des umsetzbaren Kohlenstoffs die Ausbeute an Reaktionsprodukten zu ermitteln. Als umsetzbarer Kohlenstoff wird nur der Kohlenstoff des Kohlenoxyds und der etwa eingesetzter ungesättigter Kohlenwasserstoffe angenommen, während der Kohlenstoff im CH_4 und in höheren gesättigten Kohlenwasserstoffen sowie im CO_2 als nicht umsetzbar gilt.

Unter dieser heute nicht mehr zweifelhaften Voraussetzung lassen sich allein mittels exakten Gasanalysen zusammengehöriger Synthese- und Endgasproben eingehende Aussagen über spezifische Ausbeuten an gasförmigen und flüssigen Syntheseprodukten und über den Reaktionsverlauf in der Synthese machen. Dadurch läßt sich die Kontrolle von Einzelöfen, von jeder Synthesestufe für sich allein und von der Gesamtanlage auf einfachste Weise ausführen.

Die Zuverlässigkeit der dabei ermittelten Daten ist nur abhängig von der Probenahme der Gase und von der richtigen und möglichst weitgehend aufgeteilten Bestimmung der Einzelbestandteile der Gase in der Gasanalyse.

673

Bei der von uns gewählten Form der Bilanzberechnung werden in allen vorkommenden Fällen das Synthesegas und das Endgas in gekühltem Zustand vor der Benzinausscheidung geprobt. Bei der Kontrolle von Einzelproben ist dies ja die einzige Möglichkeit, aber auch bei der Kontrolle von ganzen Synthesestufen sehen wir die Probenahme des Endgases ~~der~~ des Restgases vor.

Die Dauer der Probenahme wird zwecks möglicher Gleichförmigkeit der beiden parallel laufenden Proben nicht zu lange gewählt und beschränkt sich auf Probeseiten von 6-8 Stunden. Sollen längere Zeiträume kontrolliert werden, empfiehlt sich Unterteilung in Einzelproben und nachträgliches Mischen zu einer Sammelprobe.

Das erforderliche Volumen der Gasproben ist abhängig von der Art der gewählten Analysenmethode. Ich möchte auf die Einzelheiten unseres Analysenwegs, der nach dem Prinzip der Podbielniak-Methode durch fraktionierte Destillation unter starkem Rückfluß des kondensierten Gases durchgeführt wird, nicht eingehen. Wir benötigen für jede Feinanalyse ca. 100 ltr. Gas, in denen Kohlendioxid, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan, Stickstoff, Äthylen und Äthan und eventuell Propylen, Propan, Butylen und Butan bestimmt werden. Der Gehalt an Benzin-Kohlenwasserstoffen in den Endgasproben wird nicht ermittelt. Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff bleiben in der Hauptsache im ^{mit-}kondensierten Gasrest.

Für die Zwecke einer Bilanzrechnung ist es aber unbedingt nötig, die im Kondensat gelösten Anteile dieser Gasbestandteile mitzuerfassen.

Die Fehlerabweichungen für die in größeren Konzentrationen vorkommenden Bestandteile lassen sich, wie Kontrollmaßnahmen zeigten, in Grenzen von ca. 0,2 Vol.% halten. Für die in kleineren Konzentrationen vorkommenden Bestandteile, wie Methan, Äthan, Propan und Butan, muß die Fehlerabweichung entsprechend geringer liegen.

An Hand solcher Analysen von parallel entnommenen Gasproben läßt sich folgende Rechnung durchführen:
Aus dem N_2 -Gehalt ergibt sich zunächst die Kontraktion bzw. die Endgasmenge, die je Volumeneinheit des Synthesegases nach der Reaktion übrig bleibt.
Aus den zusammengehörigen Synthese- und Endgasmengen und den CO_2 -Werten beider Proben errechnet sich der Gesamt-Kohlenoxyd-Umsatz.

Ferner läßt sich die Kohlensäure-, Methan- und Äthanbildung je Volumeneinheit Synthesegas errechnen. Die Äthylenmenge, die nach unseren Beobachtungen stets nur wenige Prozente der Äthanbildung ausmacht, wird dabei in die Äthan-Berechnung eingezogen.

Das Kohlenstoffgewicht, das in den gebildeten Volumina Methan, Kohlensäure und Äthan enthalten ist, wird errechnet und auf entsprechendes Kohlenoxydvolumen umgerechnet.

Nach Abzug dieser für die Methan-, Kohlensäure- und Äthanbildung verbrauchten Kohlenoxydmengen von dem insgesamt umgesetzten Kohlenoxydvolumen entspricht der Rest dem CO-Volumen, das für höhere Kohlenwasserstoffe von C₂ an aufwärts verbraucht wurde.

Durch Multiplikation mit dem seit langen eingeführten Faktor 0,634 erhält man aus diesem Kohlenoxydvolumen die gebildete Gewichtsmenge an höheren Kohlenwasserstoffen einschließlich Gasen. Schwankungen im mittleren Molekulargewicht der gebildeten Kohlenwasserstoffe und im Olefingehalt beeinflussen kaum die Größe des genannten Faktors.

Die Richtigkeit dieses Faktors ergibt sich auch aus der guten Übereinstimmung, die die Ausdeuteberechnung mit den tatsächlichen Ausdeutemessungen des Betriebes in wiederholten Kontrollversuchen lieferte.

Die Zuverlässigkeit der rechnerischen Ausdeutebestimmung läßt sich aber noch weiter steigern, wenn aus den Analysen neben dieser CO-Bilanz in gleicher Weise eine Wasserstoffbilanz abgeleitet wird.

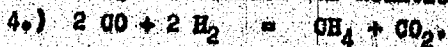
Der Wasserstoff wird bei der Bildung von Methan, Äthan und höheren Kohlenwasserstoffen in stark wechselndem Verhältnis zum gleichzeitig umgesetzten Kohlenoxyd verbraucht. Ferner ist die gleichzeitige Bildung von Wasserstoff durch die Konvertierungsreaktion zu berücksichtigen, deren Eintritt durch Bildung von Kohlensäure zu erkennen ist.

Diese Umstände setzen mehr noch als bei der Kohlenoxydbildung die gute Zuverlässigkeit der Gasanalysen voraus, wenn eine H₂-Bilanz zu brauchbaren Schlüssen führen soll. Im einzelnen kann Wasserstoff, abgesehen von sonstigen Reaktionen, an folgenden Nebenreaktionen teilnehmen:





Methan-Bildung nach 1.) und Konvertierung nach 3.) können zusammengefaßt werden zur Reaktion.



Aus diesen Gleichungen läßt sich an Hand der gebildeten Methan-, Äthan- und CO_2 -Mengen der Wasserstoffverbrauch für Nebenreaktionen errechnen und vom Gesamtwasserstoffverbrauch abziehen, um als Rest den Verbrauch zu ermitteln, der zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe benötigt worden ist.

Um aus diesen zu höheren Kohlenwasserstoffen und dem Äquivalenten Wasser umgesetzten Wasserstoffvolumen die entsprechende Gewichtsmenge der gebildeten Kohlenwasserstoffe einschließlich Gasol zu errechnen, benutzen wir den Faktor von 0,302 gr Nutzungsprodukte je Normalliter umgesetzten Wasserstoffs.

Dieser Faktor gilt für unsere Verhältnisse, bei denen das mittlere Molekulargewicht der nutzbaren Syntheseprodukte von C_3 bis zum Hartparaffin ca. C_{18} entspricht und bei dem der mittlere Olefingehalt ca. 24% beträgt.

Für andere Syntheseverhältnisse sind die Änderungen des vorgenannten Faktors unerheblich.

Die seit mehreren Monaten durchgeführten Ausbeutemessungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoffverbrauch ergeben ausgezeichnete Übereinstimmungen der erhaltenen Ausbeuten untereinander.

Die Abweichungen in der Berechnung der spezifischen Ausbeuten überschreiten im allgemeinen den Wert von 1 gr Nutzungsprodukte je obm Synthesegas nicht.

Für die zuverlässige Berechnung der nutzbaren Primärprodukt insgesamt aus Kohlenoxyd- oder H_2 -Verbrauch ist in den exakten Analysen nur die Ermittlung von CH_4 und C_2H_6 vom Gesamtgemisch der Kohlenwasserstoffe erforderlich.

Bei Erfassung weiterer einzelner Kohlenwasserstoffe wird die Möglichkeit zu weiteren Aussagen entsprechend gesteigert.

Die zusätzliche Bestimmung der C_3 und C_4 -Kohlenwasserstoffe ist ohne große Mühe und Zeitaufwand möglich.

Daraus ergibt sich dann der Gewichtsgehalt an Gasol im Endgas bzw. bei Berücksichtigung der Kontraktion die Ausbeute an Gasol je Volumeneinheit des eingesetzten Synthesegases.

Der Abzug dieser Gasolmenge von der durch CO oder Wasserstoffbilanz-Berechnung ermittelten Gesamtausbeute an nutzbaren Primärprodukten führt zur Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen

(einschließlich Paraffin) allein. Die doppelte Kontrolle ^{des} aus der getrennten CO- und Wasserstoffbilanz errechenbaren Reaktionsverlaufs macht die aus solcher Berechnung ableitbaren Schlüsse erheblich zuverlässiger. Auf einige mittels zahlreicher Einzelanalysen gewonnener Erfahrungen möchte ich im Folgenden noch kurz eingehen.

In Fällen, wo die aus den Stickstoffbestimmungen ermittelten Kontraktionen nicht mit der Kontraktion aus der Gasberechnung übereinstimmen, läßt sich durch Anwendung der H_2 -CO-Bilanzrechnung entscheiden, welche Kontraktionsart die richtigere ist, da nur bei richtig zu Grunde gelegter Kontraktion eine Übereinstimmung der beiden Ausbeuterechnungen aus CO und H_2 erreicht wird.

Die guten Resultate der Wasserstoffbilanzrechnung beweisen, daß nur der elementare Wasserstoff, dagegen keine eingebrachten Wasserstoffverbindungen des Synthesegases, insbesondere auch nicht der Wasserdampfgehalt an den Reaktionen in den Kontaktöfen teilnehmen. Diese Feststellung gilt zumindest für die bei uns herrschenden Wasserdampfkonzentrationen von 25-40 gr im Synthesegas I bzw. von 40-50 gr im Synthesegas II.

Für die bei uns unwiderleglich auftretende CO-Konvertierung, die sich durch die regelmäßige CO_2 -Bildung zu erkennen gibt, muß also das bei der Reaktion gebildete Wasser in erster Linie verantwortlich sein.

Da der Wasserstoffverbrauch zum CO-Verbrauch bei der Bildung der Bensen-Kohlenwasserstoffe im Verhältnis von ca. 2,1:1 steht, führt das zu der bekannten Verschiebung des $CO:H_2$ -Verhältnisses im Endgas gegenüber dem Synthesegas. Allerdings wird der Abfall des Verhältnisses weiterhin beeinflusst durch die Nebenreaktionen der Synthese, von denen die CO-Konvertierung eine Wasserstoffbildung bedingt und damit den beschleunigten Wasserstoffabfall aufhält.

Bei unserem Betrieb, bei dem in I. und II. Stufe zusammen ca. 16% des eingesetzten Kohlenoxyds in gasförmige Produkte ohne Gasöl, und zwar 5% in CO_2 , ca. 11% in CH_4 und ca. 2% in C_2H_6 umgewandelt werden, tritt ein Abfall des $CO:H_2$ -Verhältnisses von 1,98 im Synthesegas, von 1,3 - 1,4 im Endgas ein.

Dieser starke Abfall wird bei der Berechnung des Wasserstoffs, der zur Bildung der gefundenen einzelnen Reaktionsproduktmengen erforderlich ist, durchaus bestätigt.

Falls bei normalen $CO:H_2$ -Verhältnis im Synthesegas der Abfall bis

zum Endgas II weniger stark auftritt, so darf von vorneherein in solchen Fällen darauf geschlossen werden, daß die Kohlenwasserbildung und damit vielleicht auch sonstige Nebenreaktionen eine größere Rolle spielen müssen als bei uns.

Durch Anwendung der Kohlenoxyd- und Wasserstoffbilanzrechnung auf gleichzeitig entnommene Gasproben von Synthesegas I. Stufe, Endgas I. Stufe und Endgas II. Stufe lassen sich die Reaktionsverhältnisse für jede Stufe getrennt in ihren Einzelheiten anschaulich verfolgen.

Auch in diesem Falle kann man auf eine zusätzliche Gasmengenmessung bei der Berechnung verzichten.

Da bei unserer Schaltweise beider Stufen ohne Zwischenabscheidung des Benzins eine unmittelbare Produktionsmessung für jede Stufe nicht möglich ist, wird erst durch die Bilanzberechnung für uns eine genaue Kontrolle der einzelnen Stufen möglich.

Durch zahlreiche Vergleichsmessungen kommt dabei für unsere Anlage klar zum Ausdruck, daß der Gesamtumsatz vergleichsweise in der 2. Stufe ebenso hoch wie in der 1. Stufe ist.

Allerdings tritt eine gewisse Verschiebung zwischen dem Umsatz zu Nutzungsprodukten und zu gasförmigen Nebenprodukten ein, und zwar beobachten wir eine etwas stärkere Bildung gasförmiger Produkte in der II. Stufe.

Bei einer Ausbeute nutzbarer Primär-Produkte (einschließlich Gasöl) in der I. Stufe in Höhe von ca. 130 gr. je obm Idealgas erreicht die Ausbeute in der II. Stufe im Mittel ca. 122 gr. je obm Idealgas.

Dabei fällt das $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis in der I. Stufe von rund 2 auf 1,8 und in der II. Stufe von 1,8 auf 1,3.

Wahrscheinlich ist die etwas schlechtere Verflüssigung durch das ungünstige $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis im Synthesegas II gegenüber dem Synthesegas I bedingt. Daß nämlich auch die Ausbeute in der II. Stufe vom $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis beeinflusst wird, zeigt der Vergleich aller solcher Bilanzmessungen, bei denen Unterschiede in der Zusammensetzung des Gases der II. Stufe herrschten.

Eine Zusammenstellung solcher gasanalytischen Auswertungen zeigt, daß bei einem $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis

< 1 : 1,6 ca. 105 gr je obm Nutzgas,

bei 1 : 1,7 " 110 " " " "

" 1 : 1,8 " 120 " " " "

" 1 : 1,9 Sin Maximalwert von 130 gr je obm Nutzgas,

bei 1 : 2,05 schon wieder ein Abfall von 120 gr je obm Nutogas eintritt.

Ich erwähne diese Beobachtungen im Rahmen meines Referates nur, um zu zeigen, bis zu welchen Aussagen die auf Gasanalysen aufgebaute Bilanzrechnung unaufgeklärt ist.

Da die Richtigkeit solcher Aussagen nur von der Zuverlässigkeit der Probenahmen und von der Genauigkeit der Gasanalyse abhängt, und beide Forderungen heute keine Probleme mehr sind, sind die Fehlermöglichkeiten in solcher Art der Ausbeutemessung nicht größer als auf dem üblichen Wege, bei dem Gasmengenummessungen und Messungen des Produktertrages notwendig sind.

Während die Auswirkung irgendeiner Maßnahme auf die Synthese auf andere Weise nur mit viel Umstand, beispielsweise durch die Gesamtproduktionsmessung oder mittels Versuchsaktivkohleanlage, und vor allem nur über größere Zeiträume möglich ist, sehen wir in der kombinierten CO + H₂-Bilanzrechnung ein geeignetes Hilfsmittel, um fast momentan über Zustand und Verlauf der Synthese Aussagen machen zu können.

