

Diagramme zur Betriebsüberwachung

Für die Überwachung des Betriebes der Versuchssyntheseöfen war es wünschenswert, Zahlentafeln oder Schaubilder zu besitzen, welche den Zusammenhang zwischen Ausbeute, Kontraktion, Methan- und Wasserbildung zeigen. Zu diesem Zwecke wurden die folgenden Diagramme entworfen:

1) Gegenseitige Abhängigkeit der Benzin - CO₂ - CH₄ - Bildung

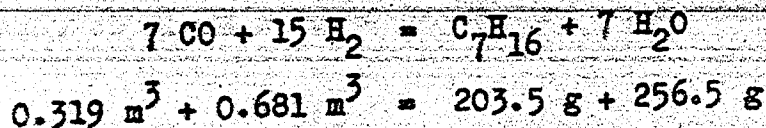
Um eine mathematische Behandlung des Problems zu ermöglichen, mussten allerdings einige vereinfachte Annahmen gemacht werden. Diese sind:

- Die Kohlenwasserstoffe, die neben Methan entstehen, haben integriert eine mittlere Formel C_7H_{16} .
- Unabhängig davon, nach welcher Richtung die Reaktion verläuft, werden Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 7 : 15 verbraucht.

Unter diesen Voraussetzungen kann man 2 Grenzfälle konstruieren:

1. Grenzfall

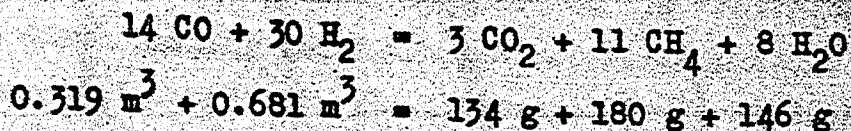
Aus $1 \text{ m}^3 \text{ CO} + \text{H}_2 = 0.319 \text{ m}^3 \text{ CO} + 0.681 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ entsteht nur C_7H_{16} und Wasser nach folgender Gleichung:



Im günstigsten Falle können aus 1 m^3 Idealgas also 203.5 g Benzin und 256.5 g Wasser entstehen. Dieser Fall wird im nebenstehenden Schaubild durch die beiden Punkte 203.5 bzw. 256.5 auf der linken Ordinatenachse dargestellt. Die CO_2 - bzw. CH_4 -Bildung ist in diesem Falle gleich Null.

2. Grenzfall

Aus 1 m^3 Idealgas = $0.319 \text{ m}^3 \text{ CO} + 0.681 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ entsteht CH_4 , CO_2 , H_2O aber kein C_7H_{16} nach folgender Gleichung:



Im ungünstigsten Fall entstehen also aus $1 \text{ m}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$ 134 g CO_2 , 180 g CH_4 und $146 \text{ g H}_2\text{O}$. Der zweite Grenzfall wird in dem Schaubild auf Rückseite 79 durch die Punkte auf der rechten Ordinate festgelegt.

Verbindet man die Punkte auf der linken Ordinate mit den entsprechenden auf der rechten Ordinate des Schaubildes durch gerade Linien, so kann man aus ihm die beim vollständigen Umsatz von 1 m^3 Idealgas entstehenden Gewichtsmengen H_2O , C_7H_{16} , CH_4 und CO_2 für beliebigen Umsatz entnehmen. Die zusammengehörenden Werte der 4 Komponenten liegen immer senkrecht übereinander. So können z.B. entstehen: $201 \text{ g H}_2\text{O}$, $101.8 \text{ g C}_7\text{H}_{16}$, 90 g CH_4 und 67 g CO_2 .

Abszissenmasstab wurde keiner in dem Schaubild angegeben, da es von sehr vielen Einflüssen, wie z.B. Temperatur, Kontakt, Ofenbauart, Kontaktbelastung usw. abhängt, in welcher Richtung der Umsatz erfolgt. Ist eine der 4 Komponenten durch Messung und Rechnung bestimmt worden, so können die anderen 3 aus dem Schaubild entnommen werden, oder, wenn alle 4 Komponenten bekannt sind, kann an Hand des Schaubildes kontrolliert werden, ob diese 4 Werte der Bilanz nach zusammenstimmen.

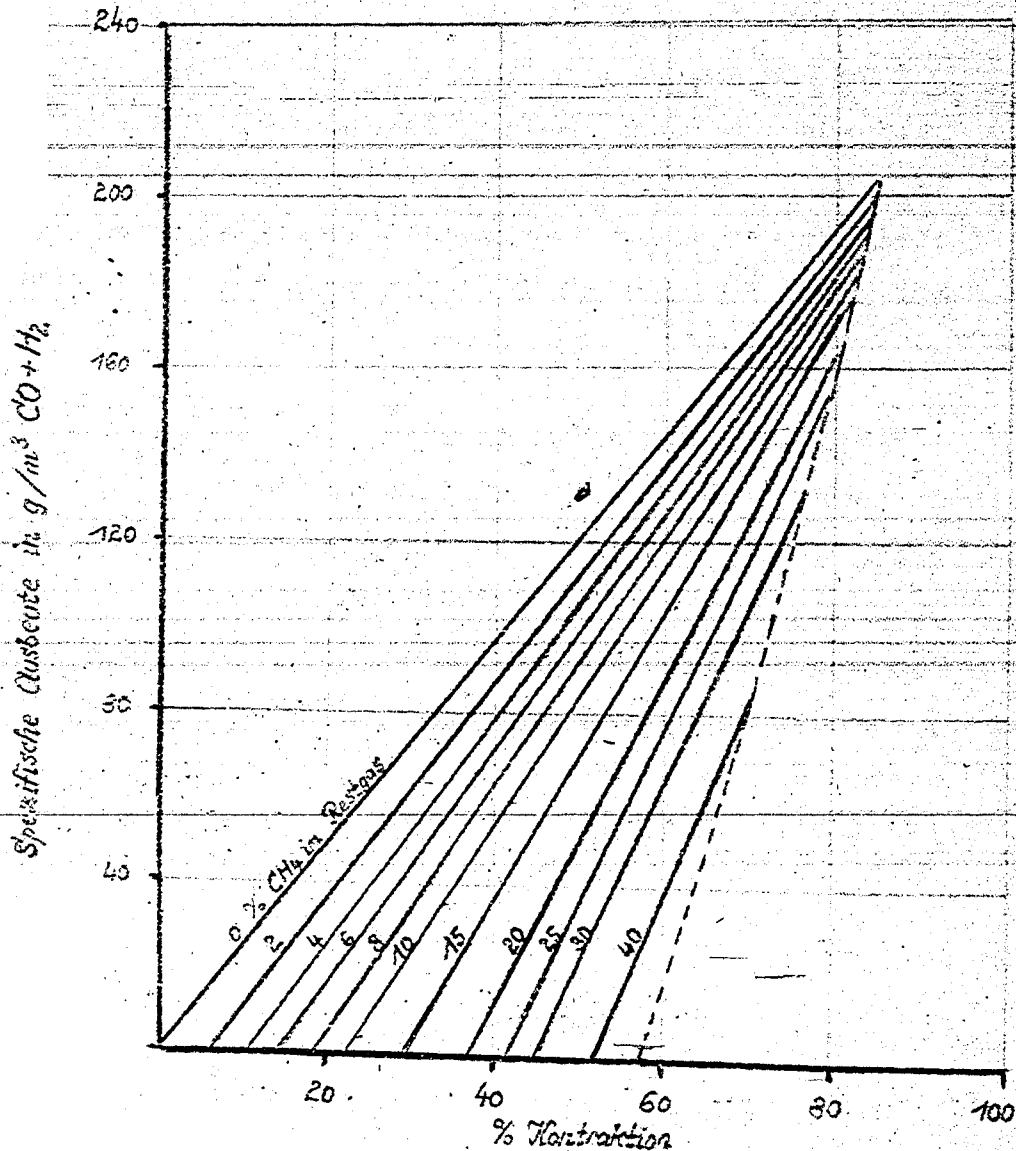
2) Ausbeuten in Abhängigkeit von Kontraktion und Methangehalt

Da in dem Schaubild jedoch die Ausbeuten in g auf den umgesetzten $\text{m}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$ bezogen sind (Umsatzausbeute) und in der Praxis meist mit den Ausbeuten g/m^3 in den Ofen eintretendes

190000310

Die spezifische Ausbeute an Kohlenwasserstoffen
als Funktion der Kontraktion für verschiedene
Methangehalte im Restgas.

(Synthesefrischgas 15 % Inerte)



$\text{CO} + 2\text{H}_2$ (spezifische Ausbeute) gerechnet wird, wurde mit Hilfe des Schaubildes auf Rückseite 79 das nebenstehende Diagramm entworfen. Diesem Diagramm liegt die Annahme zu Grunde, daß in dem Synthesefrischgas 15 % Inerte enthalten sind. Da außerdem die Kontraktion bei der Synthese durch Messung der Eingangs- und Ausgangsmenge leicht zu bestimmen ist, wurde als Abszissenmaßstab die Kontraktion gewählt, als Parameter der Methangehalt im Restgas unter der Voraussetzung, daß im Frischgas kein Methan enthalten ist, denn auch Methan ist aus der gut auszuführenden Restgasanalyse zu entnehmen. Nach Kenntnis von Kontraktion und Methangehalt im Restgas kann mit dem Diagramm die spezifische Ausbeute in $\text{g/m}^3 \text{CO} + \text{H}_2$ ermittelt werden. Bei 60 % Kontraktion und 10 % Methan im Restgas hat man z.B. eine spezifische Ausbeute von 118 $\text{g/m}^3 \text{CO} + 2\text{H}_2$ erreicht.

3) Umsatzausbeuten in Abhängigkeit von Kontraktion und Methangehalt

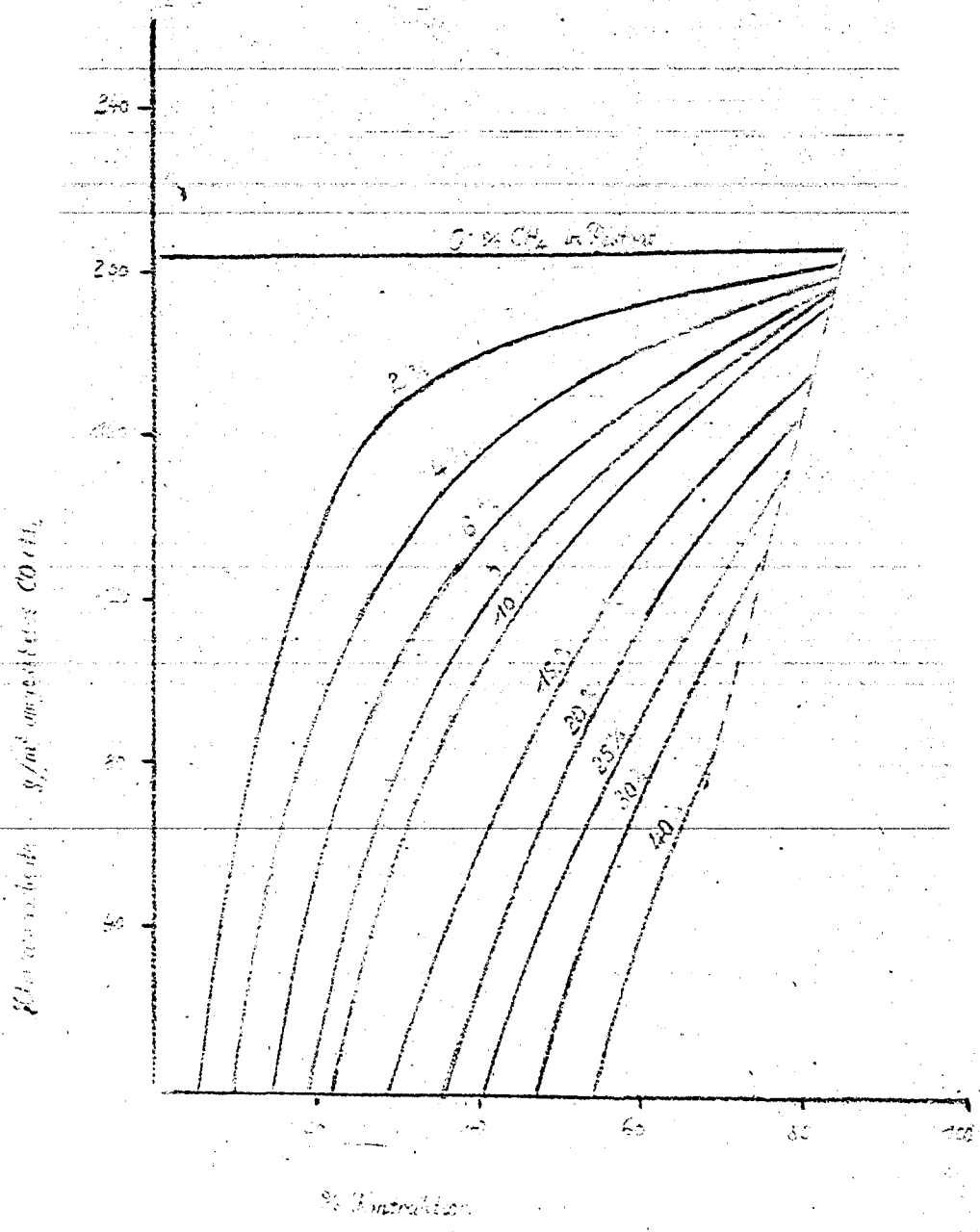
Im Betrieb interessiert ferner noch die Frage, wieviel Benzin man aus $1 \text{ m}^3 \text{CO} + 2\text{H}_2$ gewinnen kann, wenn man das Synthesegas in mehreren Stufen restlos umsetzt, und zwar unter der Voraussetzung gleich hoher Methanbildung oder gleichen Wirkungsgrades der Synthese, wie z.B. in der einen Stufe oder den 2 Stufen, die man betreibt.

Zu diesem Zweck wurde die Umsatzausbeute als Kenngröße eingeführt. Sie bezeichnet die Menge Benzin in g, die aus 1 m^3 umgesetztem $\text{CO} + 2\text{H}_2$ entstanden ist. Die Umsatzausbeute kann im besten Fall den Wert 203,5 g annehmen und ist Maßstab für die Güte des Umsatzes oder den Wirkungsgrad der Synthese. Als Wirkungsgrad η der Synthese würde man zweckmäßig den Wert

$$\eta = \frac{\text{Umsatzausbeute}}{203,5} \cdot 100 \text{ in } \%$$

einführen.

Umsatzausbeute von Synthesegas als
Funktion der Kontraktion für ver-
schiedene Methangehalte im Restgas.
(Synthesefrischgas 15 % Inerte)



In dem nebenstehenden Schaubild wurde unter Verwendung des Schaubildes auf Rückseite 79 die Umsatzausbeute als Funktion der Kontraktion und der Methangehalt des Restgases als Parameter aufgetragen. Man kann aus dem Diagramm nach Kenntnis von Kontraktion und Methangehalt im Restgas entnehmen, wieviel g Benzin man aus $1 \text{ m}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$ des Frischgases gewinnen könnte, wenn man das Restgas mit dem gleichen Wirkungsgrad noch weiter und zwar restlos umsetzen würde. Bei 60% Kontraktion und 10% Methangehalt im Restgas hat man z.B. eine Umsatzausbeute von 145 g oder einen Wirkungsgrad von 71.5% erreicht.

Wahl der Stufenzahl bei Syntheseanlagen

In fast allen Veröffentlichungen über die Benzinsynthese nach Fischer ist als charakteristische Grösse für die Güte der Synthese die spezifische Ausbeute in $\text{g/m}^3 \text{CO} + 2 \text{H}_2$ angegeben. Es wird dadurch der Eindruck erweckt, als ob es nur nötig sei, hohe spezifische Ausbeuten zu erzielen, damit eine Anlage gut und wirtschaftlich arbeitet. Durch diese Ansicht ist der Bau von Syntheseanlagen in Bahnen gelenkt worden, die, wie die nachfolgenden Betrachtungen über die Stufenzahl zeigen sollen, nicht unbedingt richtig sind, denn hohe spezifische Ausbeute allein braucht keineswegs ein Zeichen für besondere Wirtschaftlichkeit einer Syntheseanlage zu sein.

Wenn man die Benzinsynthese als wirtschaftliches Problem betrachtet, muß man 3 grundsätzliche Faktoren aufstellen, und zwar:

- 1) Möglichst hohe Umsatzausbeute, also möglichst hohen Wirkungsgrad der Synthese.
- 2) Möglichst restlose Umsetzung des Synthesegases zu Kohlenwasserstoffen, also möglichst wenig Kohlenoxyd und Wasserstoff im Restgas.
- 3) Möglichst hohe Leistung an festen, flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen (ohne Methan) auf den m^3 Kontaktraum.

Zu 1: Aus dem Bericht über die halbtechnischen Versuche ist zu entnehmen, daß die Benzinsynthese ohne Methanbildung nicht möglich ist, daß man also den Synthesewirkungsgrad 100% nicht erreichen kann. Die Methanbildung ist u.a. abhängig von der Kontaktart, der Kontaktschädigung, der Wärmeabfuhr und der Synthesetemperatur und beeinflusst in entscheidendem Maße die Lebensdauer des Kontaktes.

Kontakttraumleistung in Abhängigkeit von der
Raumgeschwindigkeit



Wie hoch man die Methanbildung bei der Synthese treiben kann, um den Synthesegasbedarf, den benötigten Kontaktraum und die Lebensdauer des Kontaktes gegeneinander so abzustimmen, daß man zu einem wirtschaftlichen Optimum gelangt, muß durch Versuche bestimmt und soll bei den folgenden Betrachtungen als bekannt vorausgesetzt werden.

Zu 2: Wie weit die Ausnutzung des Synthesegases möglich ist, muß ebenfalls durch Versuche festgestellt werden. Mit der Abnahme von $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ im Gas wird der Aufwand für die Erzeugung einer bestimmten Produktmenge immer größer. Evtl. ist durch Auswaschen der Inertgase oder durch Verdichtung des Gases in der letzten Stufe eine weitergehende Ausnutzung als bisher möglich. Hierauf kann aber in diesem Rahmen nicht eingegangen werden.

Zu 3: Je höher man die stündliche Leistung von 1 m^3 Kontaktraum an Kohlenwasserstoffen steigern kann, umso weniger Kontaktraum wird zur Herstellung einer bestimmten Menge Kohlenwasserstoffe benötigt, und umso niedriger werden die Anlagekosten. Auch der Kontakteinsatz ist dann geringer. Ob allerdings eine laufende Kontaktersparnis stattfindet, hängt davon ab, ob die Lebensdauer allein durch die Produktion einer bestimmten Kohlenwasserstoffmenge oder durch andere Einflüsse mitbedingt ist.

Aus dem Bericht über die halbtechnischen Versuche ist zu ersehen, daß ausser der Methanbildung die Belastung des Kontaktes mit Synthesegas, also die Raumeschwindigkeit, einen entscheidenden Einfluß auf die Leistung des Kontaktraumes hat, und dieser Einfluß soll untersucht werden.

Die Produktmenge, die 1 m^3 Kontaktraum liefert, nimmt mit steigender Raumeschwindigkeit von 0 bis zu einem Maximum bei Raumeschwindigkeiten von 300 - 400 zu, um dann wieder abzunehmen (siehe nebenstehende Kurve). Der Vergleich bezieht sich auf sonst gleiches Verhältnis $\text{Öl} : \text{CH}_4$. Es soll nun auf Grund theoretischer Über-

legungen bewiesen werden, daß es am zweckmässigsten ist, im Scheitelpunkt der Kurve zu arbeiten, und daß die Zahl der erforderlichen Stufen einer Anlage sich dann zwangsläufig ergibt und nur noch beeinflusst wird durch die zugelassene Restgasmenge.

- a) Die Raugeschwindigkeit, bezogen auf die $CO + 2 H_2$ -Menge im Eingangsgas jeder Stufe, ist konstant. Bezeichnet man mit
- Q = die Menge $CO + 2 H_2$ in m^3/h im Eingangsgas der 1. Stufe,
 - x = die spezifische Ausbeute jeder Stufe in $g/m^3 CO + 2 H_2$,
 - y = die Umsatzausbeute jeder Stufe in g/m^3 umgesetztes $CO + 2 H_2$,
 - r = die Raugeschwindigkeit in $m^3 CO + 2 H_2 / m^3$ Kontakt/h für alle Stufen gleich angenommen, so ist:

Der Kontaktraum der 1. Stufe $R = \frac{Q}{r}$,

die verbrauchte $CO + 2 H_2$ -Menge der 1. Stufe $= \frac{x}{y} \cdot Q$,

der Kontaktraum der 2. Stufe $= \frac{Q}{r} \cdot (1 - \frac{x}{y})$,

$CO + 2 H_2$ im Eingangsgas der n. Stufe $= Q (1 - \frac{x}{y})^{n-1}$,

der Kontaktraum der n. Stufe $R_n = \frac{Q}{r} \cdot (1 - \frac{x}{y})^{n-1}$,

der gesamte Kontaktraum der n-Stufen ist dann:

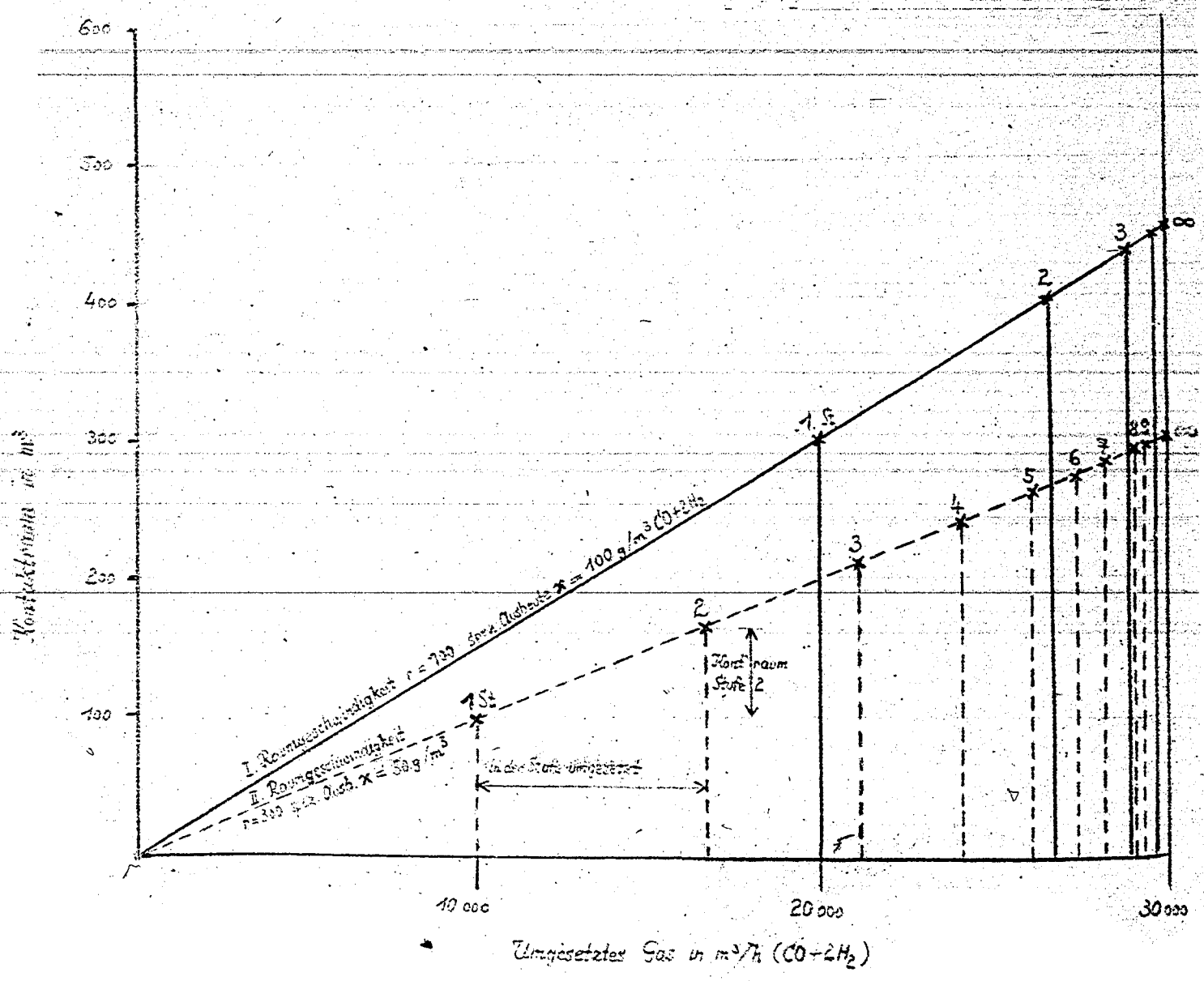
$$R = \frac{Q}{r} \left[1 + (1 - \frac{x}{y}) + (1 - \frac{x}{y})^2 + (1 - \frac{x}{y})^3 + \dots + (1 - \frac{x}{y})^{n-1} \right]$$

Den Kontaktraum bei restlosem Umsatz der $Q m^3 CO + 2 H_2$ erhält man bei einer Stufenzahl $n = \infty$ zu

$$R = \frac{Q}{r} \cdot \frac{y}{x} \quad (31)$$

Unter den vereinfachten Annahmen, daß die Raugeschwindigkeit in allen Stufen, bezogen auf den $CO + 2 H_2$ -Anteil, konstant, die spezifische Ausbeute, bezogen auf $CO + 2 H_2$ im Eingangsgas jeder Stufe, ebenfalls konstant ist, und die sämtlichen Stufen mit gleichem Wirkungsgrad arbeiten, ist der erforderliche Kontaktraum für den Umsatz einer bestimmten Gasmenge indirekt proportional dem Produkt aus Raugeschwindigkeit mal spezifischer Ausbeute. Je grösser also das Produkt aus Raugeschwindigkeit

Ermittlung des Kontaktraumes und der Stufenzahl einer Synthese-
anlage für verschiedene Raumgeschwindigkeit und verschiedene
spezifische Ausbeute. Umsatzausbeute $\gamma = 150 \text{ g/cbm CO} + 2\text{H}_2$
 (Raumgeschwindigkeit bezogen auf $\text{CO} + 2\text{H}_2$)



und spezifischer Ausbeute und damit die von 1 m³ Kontaktraum
gelieferte Kohlenwasserstoffmenge ist, umso kleiner wird der
Kontaktraum. D.h. aber mit anderen Worten, man arbeitet im
 Scheitelpunkt der auf der Rückseite von Seite 85 gezeichneten
 Kurve.

Nicht die spezifische Ausbeute allein ist demnach maßgebend für die Wirtschaftlichkeit einer Syntheseanlage, denn diese kann durch geeignete Maßnahmen, wie z.B. geringe Belastung des Kontaktraumes -die Versuche zeigen dies- künstlich hochgeschraubt werden.

Daß die Stufenzahl dann automatisch festgelegt ist, wenn man die eben beschriebene Fahrweise ausführt, soll das folgende Beispiel zeigen.

In der nebenstehend dargestellten Kurve ist nach Gleichung 31 der Kontaktraum für 2 Fälle für restlosen Umsatz berechnet, und die Stufenzahl bzw. das Volumen der einzelnen Stufen eingetragen.

I. Spezifische Ausbeute $x = 100 \text{ g/Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$
 Raugeschwindigkeit $r = 100 \text{ Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2/\text{m}^3 \text{ Kontakt}$
 und Stunde

II. Spezifische Ausbeute $x = 50 \text{ g/Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$
 Raugeschwindigkeit $r = 300 \text{ Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2/\text{m}^3 \text{ Kontakt}$
 und Stunde

und für I. und II:

Menge CO + 2 H₂ im Eingangsgas

$$Q = 30\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Umsatzausbeute

$$y = 150 \text{ g/Nm}^3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$$

Für restlosen Umsatz benötigt man im Fall I 450 m³ Kontakt, im Fall II jedoch nur 300 m³ Kontakt oder ein Drittel weniger. Im zweiten Fall ist die Kontaktraumleistung um 50% höher wie im ersten Fall.

Die Stufen ergeben sich dann im Fall II wie folgt:

	<u>Umgesetztes CO + 2 H₂</u>	<u>Kontaktraum der Stufe</u>
1. Stufe	10 000 m ³ /h	100.0 m ³
2. "	6 670 "	66.7 "
3. "	4 450 "	44.5 "
4. "	2 960 "	29.6 "
5. "	1 920 "	19.2 "
6. "	1 330 "	13.3 "
7. "	890 "	8.9 "

Durch die Bedingung, wie weit das Synthesegas umgesetzt werden soll, ist die Zahl der Stufen gegeben. Z.B. benötigt man, wenn man genau so viel Synthesegas wie im Fall I in 2 Stufen umsetzen will, im Fall II 6 Stufen.

b) Die Raumgeschwindigkeit bezogen auf das Eingangsgas (CO + 2 H₂ + Inerte) jeder Stufe ist konstant.

Die Annahme, daß die Raumgeschwindigkeit, bezogen auf die CO + 2 H₂-Menge, in jeder Stufe gleich sei, wird sich voraussichtlich um so weniger durchführen lassen, je weitgehender das Gas ausgenutzt wird. Es wurde deshalb unter der Bedingung, daß die Raumgeschwindigkeit, bezogen auf die Gesamtgasmenge (CO + 2 H₂ + Inerte) in jeder Stufe gleich ist, eine weitere Gleichung für den benötigten Kontaktraum aufgestellt. Diese Formel läßt sich aber nicht so weit vereinfachen, daß eine ähnliche Diskussion wie von Gleichung 31 möglich wäre. Um aber einen Überblick zu gewinnen, ob die grundsätzlichen Ergebnisse, die aus der Gleichung abgeleitet wurden, auch für die neue Annahme unter b) gelten, wurde das obige Beispiel dafür ebenfalls durchgerechnet. Der Vorteil grösserer Leistung des Kontaktraumes im Fall II bleibt grundsätzlich bestehen, wenn er sich auch etwas verringert. Bei gleicher zu leistender Produktmenge benötigt man

im Fall II einen gegenüber Fall I etwa 25% geringeren Kontaktraum. Das Verhältnis der Stufenzahl bleibt jedoch das gleiche wie unter a). Die bisherigen Versuche zeigen, daß die Fahrweise einer Anlage zwischen den Fällen a) und b) liegen wird, daß die Kontaktersparnis nicht ganz so hoch sein wird wie bei a), jedoch höher wie im Fall b). Die abgeleitete Formel 3 ist also grundsätzlich geeignet, um einen guten Einblick in die entwickelten Beziehungen zwischen spezifischer Ausbeute und Raumbelastung zu geben.

Man baut also zweckmässig Anlagen mit hoher Raumgeschwindigkeit, etwa $r = 300$, und erhält dann je nach der dabei zugelassenen Restgasmenge 4 - 6 hintereinandergeschaltete Synthesestufen.