

6. Referat: Dr. Grimme, Treibstoffwerk Rheinpreussen

Über die Kohlenoxyd- und Wasserstoffbilanz als Hilfsmittel der  
Synthesekontrolle.

---

Zur Kontrolle der Betriebsverhältnisse werden heute wohl auf allen Syntheseanlagen Kohlenstoffbilanzen herangezogen. Hauptsächlich die Brabag hat sich frühzeitig solchen Berechnungen zugewandt, und wir verdanken den Arbeiten auf Schwarzheide 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 Gasmengen können allein die Gründe für solche Fehlbilanzen sein.

Nachdem aber von Schwarzheide 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 Kohlenstoff in etwa eingesetzter ungesättigter Kohlenwasserstoffe angenommen, während der Kohlenstoff im  $\text{CH}_4$  und in höheren gesättigten Kohlenwasserstoffen sowie im  $\text{CO}_2$  als nicht umsetzbar gilt.

Unter dieser heute nicht mehr zweifelhaften Voraussetzung lassen sich allein mittels exakter Gasanalysen zusammengehöriger Synthese- und Erdgasproben 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 Synthesestelle 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.

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

Die Dauer der Probenahme wird zwecks möglicher Gleichläufigkeit der beiden parallel laufenden Proben nicht zu lange gewählt und beschränkt sich auf Probezeiten 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 l Gas, in denen Kohlen säure, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan, Stickstoff, Athylen, und Äthan und evtl. 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 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 anwesenden Bestandteile lassen sich, wie Kontrollmassnahmen zeigen, in Grenzen von ca. 0,2 Vol.% halten.

Für die <sup>in</sup>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 -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-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 einbezogen.

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 C<sub>3</sub> an aufwärts verbraucht wurde.

Durch Multiplikation mit dem seit langem eingeführten Faktor 0,634 erhält man aus diesem Kohlenoxydvolumen die gebildete Gewichtsmenge an höheren Kohlenwasserstoffen einschliesslich Gaschwankungen 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 Ausbeuteberechnung mit den tatsächlich Ausbeutemessungen des Betriebes in wiederholten Kontrollversuchen lieferte.

Die Zuverlässigkeit der rechnerischen Ausbeutebestimmung 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 die  $H_2$ -Bilanz zu brauchbaren Schlüssen führen soll. Im einzelnen kann Wasserstoff, abgesehen von der Synthese-Reaktion an folgenden Nebenreaktionen teilnehmen:

- 1.)  $CO + 3 H_2 = CH_4 + H_2O$
- 2.)  $2 CO + 5 H_2 = C_2H_6 + 2 H_2O$
- 3.)  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$

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

- 4.)  $2 CO + 2 H_2 = CH_4 + CO_2$
- 5.)  $O_2 + 2 H_2 = H_2O$

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 g Nutzprodukte 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.  $C_{10}$  entspricht und bei dem der mittlere Olefinegehalt 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 g Nutzprodukte je cbm Synthesegas nicht.

Für die zuverlässige Berechnung der nutzbaren Primärprodukte insgesamt aus Kohlenoxyd oder  $H_2$ -Verbrauch ist in den exakten

Analysen nur die Ermittlung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  vom Gesamtgemisch der Kohlenwasserstoffe erforderlich.

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

Die zusätzliche Bestimmung der  $\text{C}_3$  und  $\text{C}_4$ -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  $\text{H}_2$ -CO-Bilanzrechnung entscheiden, welche Kontraktionsart die richtigere ist, da nur bei richtig zu Grunde gelegter Kontraktion eine Übereinstimmung der beiden Ausbeuterechnungen aus CO und  $\text{H}_2$  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 g im Synthesegas I bzw. von 40 - 50 g im Synthesegas II.

Für die bei uns unzweifelhaft auftretende CO-Konvertierung, die sich durch die regelmässige  $\text{CO}_2$ -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 Benzin-Kohlenwasserstoffe im Verhältnis von ca. 2,1 : 1 steht,

führt das zu der bekannten Verschiebung des  $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnisses im Endgas gegenüber dem Synthesegas. Allerdings wird der Abfall des Verhältnisses weiterhin beeinflusst durch die Nebenreaktionen der Synthese, von denen die  $\text{CO}$ -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 Gasol, und zwar 5 % in  $\text{CO}_2$ , ca. 11 % in  $\text{CH}_4$  und ca. 2 % in  $\text{C}_2\text{H}_6$  umgewandelt werden, tritt ein Abfall des  $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnisses von 1,98 im Synthesegas, von 1,3 - 1,4 im Endgas II ein.

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

Falls bei normalen  $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis im Synthesegas der Abfall bis zum Endgas II weniger stark auftritt, so darf von vorneherein in solchen Fällen darauf geschlossen werden, dass die Kohlensäurebildung 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 Gasmenge-messung bei der Berechnung verzichten.

Da bei unserer Schaltweise beider Stufen ohne Zwischenscheidung 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 Nutzprodukten 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

Gasol) in der I. Stufe in Höhe von ca. 130 g je cbm Idealgas erreicht die Ausbeute in der II. Stufe im Mittel ca. 122 g je cbm 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 g je cbm Nutzas,
- bei 1 : 1,7 " 110 g je cbm "
- " 1 : 1,8 " 120 g je cbm "
- " 1 : 1,9 ein Maximalwert von 130 g je cbm Nutzas,
- " 1 : 2,05 schon wieder ein Abfall von 120 g je cbm Nutzas eintritt.

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

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 der Gasmengenmessungen und Messungen des Produktemfalles 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  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Bilanzrechnung ein geeignetes Hilfsmittel, um fast momentan über Zustand und Verlauf der Synthese Aussagen machen zu können.

Weingärtner bestätigt die guten Ergebnisse, die mit Gasanalytischen Bilanzen erzielt wurden. Langfristige Versuche haben gezeigt, dass mittels einer Versuchaktivkohle keine so gleichbleibende Werte wie mit der Stockanalyse erhalten werden.

Ritter weist darauf hin, dass Wassergehalte von 70 bis 90 g/m<sup>3</sup> Synthesegas zu einer deutlichen Erhöhung der Konvertierungsreaktion also zu erhöhten Kohlendioxydbildung führen. Ferner macht er auf die bei Krupp-Benzin bestehenden Schwierigkeiten der Gasprobenahme aufmerksam. Diese Schwierigkeiten haben zur Anwendung der Dampfbilanz, wie sie im 2. Referat geschildert wurde, geführt.

Ohme hat für Hoesch-Benzin eine Konventionsmethode ausgearbeitet, die bei dieser Anlage recht brauchbare Ergebnisse zeigte. Zu dieser Art der Bilanzierung sind nur Orsatanalysen des Synthesegases und der Endgase nötig. Die Übereinstimmung der so errechneten spezifischen Ausbeute mit den gemessenen Ausbeuten beträgt im Jahresdurchschnitt 0,6 %.

Nach der von Grimme geschilderten Methode werden z.Z. Untersuchungen bei Ruhrbenzin und Victor durchgeführt.

Da durch betriebliche Verschiedenheiten die Erfassung der Monatsmittelwerte bei den einzelnen Werken immer noch Abweichungen aufweist, war schon lange beabsichtigt die spezifischen Ausbeute der Synthese von den betrieblichen Erfassungsmöglichkeiten abzulösen und ihre Feststellung aufgrund einer zuverlässigen Bilanzierungsmethode vorzunehmen. Da jetzt die Vorarbeiten hierzu genügend weit gediehen sind, soll von den Sachbearbeitern der einzelnen Werke im Anschluss an diese Arbeitstagung untersucht werden, auf welche Weise eine sichere Aufstellung der Monatsmittelwerte erreicht werden kann.