

Über die Berechnung der Ausbeute nach dem heutigen Stand
bei der Synthese höherer Kohlenwasserstoffe.

- A. Einleitung und Zeichenerklärung
- B. Die CO-Ausbeute
- C. Die Idealgas-Ausbeute
- D. Grenzausbeute und Grundmolkonstante
- E. Die stöchiometrischen Grundbeziehungen
- F. Die Analysenkontraktion
- G. Zerlegung der sauerstoffhaltigen Verbindungen in
GH-Anteil und Wasser oder Sauerstoff
- H. Formelmässige Benutzung von Abkürzungen

A. Einleitung und Zeichenerklärung.

Bei den in Schwarzheide durchgeführten Reichsamtversuchen ist eine neue Rechenweise zur Ermittlung der Ausbeute bei der Synthese höherer Kohlenwasserstoffe entwickelt worden. Hierzu liegen wohl Erläuterungen vor, aber keine Beschreibung, in welcher die Rechenweise so vollständig erklärt ist, dass ein Dritter sie daraus ohne Zuhilfenahme mündlicher Auskünfte anwenden könnte. Die Erfahrung hat gezeigt, dass eine Verständigung auf diesem Gebiet gewisse Schwierigkeiten bietet. Um daher die bisher bei den Reichsamtversuchen angewandte Rechenweise (RARW) im Vergleich mit den inzwischen neu abgeleiteten Formeln besprechen zu können, wird im folgenden zunächst die RARW beschrieben.

Gleichzeitig wird diese Rechenweise in die bei uns eingeführte, abkürzende Ausdrucksweise übersetzt, damit man die verschiedenen Berechnungsarten miteinander vergleichen kann. Die dabei benutzten Abkürzungen sind in der beigefügten Abhandlung erklärt. Darüber hinaus sind folgende Zeichen neu enthalten:

- o 1. als Mengenangabe: Raumenteil gebildeter Sauerstoff ($\frac{1}{2} O_2$), welcher chemisch gebunden in den sauerstoffhaltigen Produkten gefunden wird,
- 2. als hochgestellter Index: Zeichen für den bei Abzug von Sauerstoff übrigen Wert

- n^0 Mittelwert für das H : C-Verhältnis in dem CH-Anteil der gebildeten Produkte ohne Methan, bei Abzug von Sauerstoff aus den sauerstoffhaltigen Verbindungen
- n_m^0 wie vor, jedoch aus den Produkten einschl. Methan
- A_{CO}^0 Ausbeute nach der Grundmolrechnung, kurz "CO-Ausbeute" genannt
- A_I^0 Ausbeute nach der Idealgas-Grenzausbeutenrechnung, kurz "Idealgasausbeute" genannt.

B. Die CO-Ausbeute.

- 100 - Kontraktion = Restvolumen R.
- Als Produkte aus Restvolumen und Prozentgehalt im Endgas werden die austretenden Mengen an Kohlenoxyd und Kohlendioxyd berechnet:
 $R.CO'$, $R.CO_2'$.
- Die gebildeten, bzw. verbrauchten Mengen ergeben sich als Differenzen dieser Produkte gegen die eintretenden Mengen:
 $a = CO - R.CO'$ $d = R.CO_2' - CO_2$.
- Die Raunteile verbrauchtes Kohlenoxyd abzüglich des gebildeten Kohlendioxyds geben die Raunteile gebildete Kohlenwasserstoffe $CH_{n_m}^0$ (eins hl. Methan): $c_m = a - d$.
- Zur Umrechnung der Raunteile CH in Gramm muss mit "Molekulargewicht : 22,4" multipliziert werden. Das Molekulargewicht von CH_n^0 wird als Grundmolkonstante bezeichnet.

$$A_{CO}^0 = \frac{\text{Grundmolkonstante}}{22,4} (a - d) = \frac{12 + n_m^0}{22,4} (a - d).$$

C. Die Idealgas-Ausbeute.

- Wie unter B 1. bis B 3. beschrieben, werden Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Verbrauch ermittelt:
 $a = CO - R.CO'$ $b = H_2 - R.H_2'$.
- Division ergibt das Verbrauchsverhältnis: $X = \frac{b}{a}$.
- Man berechnet, wieviel des im eintretenden Gas enthaltenen ($CO + H_2$) bei dem gegebenen Verbrauchsverhältnis und vollständigen Umsatz verbraucht werden könnte (Idealgas):
 $J_X = CO(1 + X)$, bei H_2 -Überschuss über H_2 in J_X .
- Aus einem Norm Idealgas könnte bei vollständigem Umsatz die Grenzausbeute erzielt werden. Diese wird aus der Analyse der flüssigen

und gasförmigen Produkte berechnet, wobei jede einzelne Stoffklassenfraktionsweise anteilmässig an der Summe beteiligt ist.

5. Man berechnet den CO-Umsatz durch Division des verbrauchten durch das eingebrachte Kohlenoxyd: $U_{CO} = \frac{a}{CO}$.
6. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen CH_{nM} beträgt dann:

$$\begin{aligned} A_i^0 &= \text{Grenzausbeute} \cdot \text{Idealgasmenge} \cdot \text{CO-Umsatz,} \\ &= \text{Grenzausbeute} \cdot CO \left(1 + \frac{b}{a}\right) \cdot \frac{a}{CO} \\ &= \text{Grenzausbeute} \cdot (a + b). \end{aligned}$$

D. Grenzausbeute und Grundmolkonstante.

Zur Klärung des Begriffes "Grenzausbeute" führen folgende Überlegungen. Diejenige Ausbeuteformel, welche die Grenzausbeute enthält, lautet: $A_i^0 = \text{Grenzausbeute} \cdot (a + b)$. Diese Ausbeute muss gleich sein der als A_i^0 aus der dritten, stöchiometrischen Grundgleichung erhaltene Ausbeute (siehe Anlage). Daher gilt:

$$\text{Grenzausbeute} \cdot (a + b) = h_1(a + b + c). \quad \text{Hieraus folgt:}$$

$$\text{Grenzausbeute} = \frac{a + b + c}{a + b} \cdot h_1 \cdot 100.$$

Bei reiner Kohlenwasserstoffbildung ist c gleich Null. Dann ist die Grenzausbeute gleich h_1 .

Zu dem gleichen Ergebnis führen Modellrechnungen. Beispielsweise kann Äthanol nach folgenden beiden Gleichungen erhalten werden:



In beiden Fällen entsteht aus 6 Raumteilen ($CO + H_2$) 1 Raumteil C_2H_6 in Form von Äthanol. In Form von Äthan benötigt 1 Raumteil C_2H_6 jedoch 7 Raumteile ($CO + H_2$), nach:



Die Grenzausbeute aus 1 Molm ($CO + H_2$) beträgt demnach:

$$\text{für Äthanolbildung und Sauerstoffabzug} \quad 223 \text{ g } C_2H_6.$$

$$\text{für Äthanbildung} \quad 192 \text{ g } C_2H_6.$$

Für Äthanol beträgt das H:C-Verhältnis bei Sauerstoffabzug $n^0 = 3,6$. Dann ergibt sich für h_1 :

$$h_1 = \frac{20(12 + n^0)}{22,4(4 + n^0)} = 1,92.$$

Für reine Kohlenwasserstoffbildung hat somit die Grenzausbeute den gleichen Zahlenwert wie h_1 . Bei sauerstoffhaltigen Verbindungen ist die Grenzausbeute um soviel grösser, als weniger ($CO + H_2$) verbraucht werden:

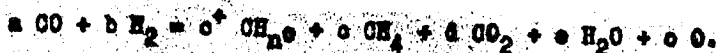
$$\text{Grenzausbeute} = \frac{(\text{CO} + \text{H}_2)\text{-Verbrauch für CH als Kohlenwasserstoff} \cdot h_1}{(\text{CO} + \text{H}_2)\text{-Verbrauch für CH in O-haltigen Verb.}}$$

Im Falle des Athanols: Grenzausbeute = $\frac{7}{6}h_1 = \frac{7}{6} \cdot 192 = 223 \text{ g}$.

Die Grundmolkonstante ist gleich $12 + n_{\text{O}}^{\circ}$, für Athanol also $12 + 3,0 = 15,0$.

E. Die stöchiometrischen Grundbeziehungen.

Nach der RARW setzt sich die Gesamtausbeute zusammen aus dem als A_{CO} oder A_2° berechneten CH-Anteil und dem in den gebildeten Produkten enthaltenen Sauerstoff. Dementsprechend muss dieser Sauerstoff auch in den stöchiometrischen Grundbeziehungen enthalten sein, wenn diese die Gesamtvorgänge richtig wiedergeben sollen. Beim Rechnen mit Sauerstoffabzug muss daher die zweite stöchiometrische Grundgleichung durch das Glied O erweitert werden. Man erhält dann folgende Gleichung, welche als dritte stöchiometrische Grundgleichung bezeichnet sei:



Diese Gleichung liegt der RARW zu Grunde. Ihre algebraische Auswertung ist aus der Anlage zu entnehmen.

Es zeigt sich, dass die nach der RARW durchgeführten Berechnungen der CO-Ausbeute bzw. Idealgamtausbeute nach den gleichen Formeln erfolgen, welche sich aus der obigen stöchiometrischen Grundgleichung für A_2° bzw. A_1° ableiten lassen. Ein rein formaler Unterschied besteht lediglich insofern, als durch Einführung der Grenzausbeute das Glied für Sauerstoff aus dem Klammer-Ausdruck entfernt und in die Grenzausbeute übernommen wird:

RARW:

$$A_{\text{CO}} = \frac{12 + n_{\text{O}}^{\circ}}{22,4} m(a - d)$$

$$A_1^{\circ} = \text{Grenzausbeute } (a + b)$$

$$= \frac{a + b + o}{a + b} \cdot h_1(a + b)$$

III. stöch. Grundgleichung:

$$A_2^{\circ} = \frac{12 + n_{\text{O}}^{\circ}}{22,4} m(a - d) \\ = h_2(a - d).$$

$$A_1^{\circ} = h_1(a + b + o).$$

F. Die Analysenkontraktion.

Bei der RARW pflegen die als A_{60}^0 und A_1^0 berechneten Ausbeuten zunächst nicht übereinzustimmen. Es wurde nun gefunden, dass sich eine Übereinstimmung beider Ausbeuten dadurch erzielen lässt, dass man eine andere Kontraktion in die Rechnung einsetzt und dass eine solche Übereinstimmung jeweils nur für eine einzige, bestimmte Kontraktion erreicht wird. Diese wird als "Analysenkontraktion" bezeichnet und muss durch Probieren gefunden werden. Zu diesem Zweck verändert man die ursprünglich durch Messung gefundenen ein- bzw. austretenden Gas Mengen so, dass bei der nachfolgenden Ausrechnung beide Ausbeuten den gleichen Zahlenwert ergeben. Dieser wird dann als richtig angesehen.

Dieser empirisch gefundenen Rechenweise liegt, wie nach Ableitung unserer neuen Formeln erkennbar wurde, die n-R-Gleichung zu Grunde. Auch die beiden bei der RARW benutzten Ausbeuteformeln:

$$A_{60}^0 = \frac{\text{Grundmolkonstante}}{22,4} (a - d)$$

$$A_1^0 = \text{Grenzausbeute } (a + b)$$

enthalten mittelbar den Wert n bzw. n_m^0 , sowie verständlicherweise das gleiche R. Die beiden Ausbeuten weichen nun umso mehr voneinander ab, je mehr sich R von demjenigen Wert entfernt, welcher nach der n-R-Gleichung zu dem betreffenden n_m^0 gehört. Erfüllen n und R für das betreffende Gasanalysenpaar die Bedingungen der n-R-Gleichung, so stimmen beide Ausbeuten überein.

Diese Verhältnisse gelten nicht nur für die beiden bei der RARW bisher schon benutzten Ausbeuterechnungen, sondern auch für drei weitere, verschiedenartige Ausbeuteformeln (A_3 , A_4 , A_7). Zwei derselben (A_4 und A_3) ergeben dabei noch wesentlich grössere Abweichungen gegeneinander als die beiden bisher nach der RARW erhaltenen Ausbeuten. Man würde sich also zweckmässiger dieser beiden neuen Formeln bedienen, wenn man in Zukunft noch auf das Probieren angewiesen wäre. Das ist aber nicht der Fall.

Mittels der n-R-Gleichung ist es möglich, zu jedem Gasanalysenpaar bei gegebenem n das zugehörige Restvolumen (R_6 , R_7) und damit die Analysenkontraktion zu berechnen. Es ist also:

$$\text{Analysenkontraktion} = 100 - R_6 \text{ (bzw. } R_7). \quad 100(1 - R_6)$$

G. Zerlegung der sauerstoffhaltigen Verbindungen in OH-Anteil und Wasser oder Sauerstoff.

Bei der RARW hat man sich dafür entschieden, bei der rechnermässigen Zerlegung der sauerstoffhaltigen Verbindungen

den Sauerstoff als solchen und nicht als Wasser abzutrennen. Als Grund hierfür wurde von Herrn Dr. P i c h l e r mitgeteilt, dass auf diese Weise die CH -Ausbeute allen Wasserstoff enthalte, was bei Abtrennung von Wasser nicht der Fall ist. Abgesehen jedoch von diesem mehr formalen Vorteil ist die andere Rechenweise, nämlich die Abtrennung von Wasser, zweckmäßiger.

Wenn man Sauerstoff in Abzug bringt, so lässt sich die Ausbeute als CO - und mittels der Grenzausbeute auch als Al berechnen, ohne dass ein Glied für den Sauerstoff hierbei unmittelbar benutzt werden muss. Damit sind diese Möglichkeiten aber auch erschöpft, soweit bis jetzt bekannt ist. Alle weiteren Ausdrücke, welche sich aus der dritten stöchiometrischen Grundgleichung ableiten lassen, enthalten das Glied CO , so dass man mit ihnen nicht rechnen kann, wenn nicht aus der Analyse der gebildeten Produkte der Sauerstoffgehalt derselben bekannt ist.

Gem gegenüber lässt sich bei Abzug von Wasser auch das Glied für Wasser eliminieren, so dass in den Formeln dann ausser R und n nur noch die gasanalytisch erhältlichen Zwischenwerte a , b , c und d enthalten sind. Auf diese Weise lassen sich zahlreiche Formeln für die Ausbeute, die Kohlendioxydbildung, das H:C -Verhältnis, die n - R -Beziehung usw. ableiten, ohne dass ausser n andere als gasanalytische Daten benutzt werden. Damit sind diese Formeln allgemein anwendbar und auch dann richtig, wenn sauerstoffhaltige Verbindungen entstehen, aber nicht analysiert werden und daher nicht in die Rechnung eingesetzt werden können.

Es ist daher zu empfehlen, bei der Auswertung weiterer Versuche nicht wie bisher Sauerstoff, sondern statt dessen Wasser bei der Zerlegung der sauerstoffhaltigen Verbindungen in Abzug zu bringen.

Zur Erleichterung des Verständnisses sind nachstehend die wichtigsten Werte der beiden Rechenweisen gegenüber gestellt. Die Zahlenbeispiele gelten für die Bildung von Äthanol.

OH-Anteil aus den sauerstoffhaltigen Produkten,
erhalten durch Abzug von

	Wasser	Sauerstoff
Ausbeute: OH-Anteil O-Anteil Gesamt-Ausbeute	$A = \dots \text{g } \text{O}_2\text{H}_4$ $Y = \dots \text{g Wasser}$ $A_{1j} = (A + Y) \text{g } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$A^0 = \dots \text{g } \text{C}_2\text{H}_6$ $\dots \text{g O}$ $\dots \text{g } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
H:C-Verhältnis, ber. für die gebildeten Kohlenwasserstoffe: Ohne Methan einschl. Methan	$n = 2,0$ n_m	$n^0 = 3,0$ n_m^0
Grundmolkonstante	$12 + n = 14$	$12 + n^0 = 15$
Grenzausbeute	$h_1 = \frac{2(12 + n)}{22,4 (n + 4)}$ $= 208,3 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_4$	$\frac{a + b + c \cdot h_1}{a + b}$ $= \frac{a + b + c \cdot \frac{2(12 + n^0)}{22,4 (n^0 + 4)}}{a + b}$ $= \frac{7}{6} \cdot 192 = 223 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6$

H. Formelmässige Benutzung von Abkürzungen.

Die Vorteile, welche der Abzug von Wasser statt Sauerstoff aus den sauerstoffhaltigen Verbindungen bringen kann, lassen sich nur ausnutzen, wenn man gleichzeitig zur mathematischen Behandlung unter Anwendung rechnerisch verwertbarer Abkürzungen übergeht. Auch dies ist daher für die Auswertung weiterer Versuche zu empfehlen. Es lassen sich dann eine Reihe von methodischen Vorteilen erzielen.

Man braucht zur Berechnung der Kohlenwasserstoff-Ausbeute nicht mehr zwei Konstanten zu ermitteln, nämlich Grundmolkonstante und Grenzausbeute, sondern nur noch das H:C-Verhältnis n . Man braucht die Ausbeute nicht mehr zweimal zu berechnen (CO-Ausbeute, Idealgas-Ausbeute), vielmehr genügt die Anwendung einer einzigen Formel.

Die Berechnung selbst wird einfacher.

Man braucht nicht mehr durch Probieren eine Analysenkontraktion zu suchen, sondern kann mittels der n-R-Gleichung R_6 bzw. R_7 berechnen. Man kann über d_2 , n oder A_1 , A_2 , A_3 , A_4 in einfacher Weise auf Rechenfehler prüfen. Ein entscheidender Vorteil ist ferner darin zu erblicken, dass bei der Prüfung der Genauigkeit der Unterlagen mittels Vergleich der n-Werte bekannt ist, welches der wahre bzw. angenähert wahre Wert ist (aus Produktenanalyse bzw. Erfahrung) während bei der RARW die Gegenüberstellung der verschiedenen Kontraktionen nur relative Unterschiede nicht aber den richtigen Wert aufzeigt.

Schliesslich wird die ganze Rechenweise klarer und übersichtlicher wodurch Ableitungsfehler vermieden werden. Wie leicht solche Ableitungsfehler entstehen können, geht z.B. daraus hervor, dass noch bis zum März dieses Jahres bei der RARW die Ausbeute mit einem fehlerhaften Glied für die Methanbildung berechnet wurde:

$$\text{Ausbeute ohne Methan} = \text{Grenzausbeute} (a + b) \left(1 - \frac{c}{a - d}\right)$$

statt richtig:

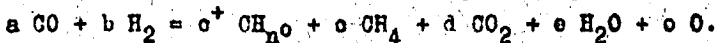
$$\text{Ausbeute ohne Methan} = \text{Grenzausbeute} (a + b - 4c).$$

Eine formelmässig festgelegte Rechenweise bietet weiterhin den Vorteil, dass sie ohne nennenswerte Zuhilfenahme mündlicher Unterweisung mitgeteilt werden kann, auch an fachlich nicht vorgebildete Hilfskräfte.

Roelen

Berechnung der Ausbeuten unter Einsatz des chemisch gebundenen Sauerstoffs als solchen.

1. Die dritte stöchiometrische Grundgleichung:



2. Summengleichungen für die drei Elemente:

für Kohlenstoff: $a = c^+ + c + d$

für Sauerstoff: $a = 2d + e + o$

für Wasserstoff: $2b = n^0 \cdot c^+ + 4c + 2e.$

3. Lösungen:

$$c_1^+ = \frac{2}{n^0 + 4} (a + b - 4c + o) \quad c_3^+ = \frac{2}{4 - n^0} (3a - b - 4d - o)$$

$$c_2^+ = (a - c - d) \quad c_4^+ = \frac{2}{n^0 + 2} (b - 3c + d + o)$$

$$d = \frac{n^0(a - c) + 2(a + 2c - b - o)}{n^0 + 4}.$$

4. Ausbeuteformeln:

$$A_1^0 = \frac{12 + n^0}{22,4} \cdot \frac{2}{n^0 + 4} (a + b - 4c + o) \cdot 10 = h_1 (a + b - 4c + o)$$

$$A_2^0 = \frac{12 + n^0}{22,4} (a - c - d) \cdot 10 = h_2 (a - c - d)$$

$$A_3^0 = \frac{12 + n^0}{22,4} \cdot \frac{2}{4 - n^0} (3a - b - 4d - o) \cdot 10 = h_3 (3a - b - 4d - o)$$

$$A_4^0 = \frac{12 + n^0}{22,4} \cdot \frac{2}{n^0 + 2} (b - 3c + d + o) \cdot 10 = h_4 (b - 3c + d + o).$$

5. Bei Berechnung der Ausbeuten einschl. Methan werden:

$$n^0 = \frac{2}{M} \quad \text{und} \quad c = \text{Null}.$$

Prüfung der Unterlagen zur Auswertung der Reichsamtversuche durch
Gegenüberstellung der n- und R-Werte.

Auswertung Nr.	Ges.	1	2	3	4	5	6b	7	8
Werk: RCH									
R ₂	0,670	0,698	0,668	0,661	0,686	0,666	0,707	0,720	
R ₃	-	0,687	0,637	0,517	0,565	0,627	0,675	-	
R ₆	0,697	0,708	0,697	0,672	0,707	0,682	0,728	0,748	

n _m von Brabag	2,37	2,33	2,375	2,375	2,375	2,37	2,365	2,365	
n _m aus R ₂	2,17	2,20	2,22	2,26	2,24	2,25	2,14	2,01	

Werk: Lurgi									
R ₂	0,609	0,628	0,594	0,605	0,605	0,591	0,609		
R ₃	0,537	0,568	0,587	0,550	0,515	0,490	0,614		
R ₆	0,620	0,635	0,605	0,620	0,625	0,615	0,627		

n _m von Brabag	2,14	2,08	2,08	2,08	2,22	2,36	2,36		
n _m aus R ₂	2,23	2,08	2,08	2,08	2,13	2,28	2,27		

Werk: Rhpr.									
R ₂	0,608	0,588	0,598	0,603	0,611	0,622	0,623	0,634	0,640
R ₃	0,566	0,558	0,528	0,588	0,530	0,566	0,488	0,695	0,583
R ₆	0,622	0,598	0,615	0,625	0,630	0,640	0,638	0,653	0,655

n _m von Brabag	2,41	2,36	2,38	2,40	2,42	2,43	2,45	2,45	2,47
n _m aus R ₂	2,35	2,29	2,31	2,33	2,32	2,39	2,38	2,38	2,43

Auswertung Nr.	Ges.	1	2	3	4	5	6	7
Werk: Brabag								
R ₂	0,636	0,655	0,619	0,623	0,628		0,640	
R ₃	-	0,708	0,549	0,662	0,595		0,610	
R ₆	0,647	0,662	0,518	0,638	0,642		0,660	

n _m von Brabag	2,19	2,16	2,16	2,19	2,23		2,20	
n _m aus R ₂	2,13	2,15	3,77	2,12	2,05		2,15	

Werk: KWI								
R ₂	0,575	0,580	0,570	0,567	0,570	0,570	0,602	0,700
R ₃	-	-	0,662	0,550	0,538	0,623	0,540	0,630
R ₆	0,589	0,597	0,590	0,588	0,591	0,588	0,632	0,730

n _m von Brabag	2,41	2,38	2,38	2,38	2,41	2,43	2,46	2,46
n _m aus R ₂	2,39	2,28	2,27	2,29	2,29	2,37	2,38	2,36