

3451 - 30/5.01 - 27

Oberhausen-Holtten, den 17.11.1943.
- Abtg. FL Roe/Pu.

D.42

Bezeichnung des Syntheseverlaufs aus der Analyse des Ausgangsgases, dem (CO+H₂)-Umsatz, sowie dem CO-H₂-Verhältnis im Endgas, bzw. dem Aufarbeitungsverhältnis.

- Die nachstehenden Ausführungen behandeln die Aufgabe, wie zu verfahren ist, wenn man aus der Analyse des Ausgangsgases, dem (CO+H₂)-Umsatz und dem CO-H₂-Verhältnis im Endgas die Gasaufarbeitung berechnen soll.

Das zahlenmässig durchgeführte Beispiel geht aus von Wassergas mit folgender Zusammensetzung:

CO	38%
H ₂	48%
Inerte	14%
100%	

Der Umsatz soll 65% betragen. Im Endgas sollen CO und H₂ im Verhältnis 1 : 1,8 enthalten sein.

2. Berechnung der nicht umgesetzten CO/H₂-Anteile.

- Man ermittelt zunächst die Summe (CO+H₂), welche nicht umgesetzt wurde, als Differenz der Summe von (CO+H₂) im Ausgangsgas und dem prozentualen Anteil hiervon, welcher nach dem als bekannt gegebenen Umsatz verbraucht wurde.

Beispiel:

(CO+H₂) = 38+48 = 86. Hiervon werden bei einem (CO+H₂)-Umsatz von 65% verbraucht 56. Als Differenz verbleiben 86 - 56 = 30 Teile nicht umgesetzt.

- Dann teilt man die nicht umgesetzten Teile auf in dem als bekannt gegebenen CO/H₂-Verhältnis, wie es im Endgas sein soll.

Beispiel:

In den oben verbliebenen 30 Teilen sollen CO und H₂ im Verhältnis 1 : 1,8 enthalten sein. Es sind demnach 10,7 Teile CO und 19,3 Teile H₂ nicht umgesetzt.

3. Berechnung der umgesetzten CO/H₂-Anteile und des Verbrauchsverhältnisses:

- Die umgesetzten Anteile ergeben sich als die Differenzen aus den ursprünglich vorhandenen Mengen und den wie vorstehend ermittelten nicht umgesetzten Mengen.

Beispiel:

	CO	H ₂
Ursprünglich vorhanden:	38	48
nicht umgesetzt:	10,7	19,3
verbraucht:	27,3	28,7

- Aus den so gewonnenen Zahlen lässt sich sogleich das Verbrauchsverhältnis errechnen. In obigem Beispiel beträgt es: CO : H₂ = 1 : 1,05.

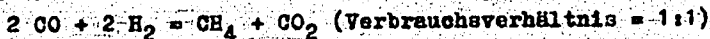
Hiermit ist klar gestellt, dass mit den drei eingangenen Bedingungen das Verbrauchsverhältnis bereits festgelegt ist.

4. Berücksichtigung der Methanbildung.

Weil die Bildung von Methan wesentlich mehr Wasserstoff verbraucht als die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe, so müssen von den verbrauchten Anteilen die zur Methanbildung benötigten Mengen gesondert berechnet und abgezogen werden.

An Kobaltkontakten erfolgt die Methanbildung nach $\text{CO} + 3 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, also mit dem Verbrauchsverhältnis 1 : 3.

Da bei Eisenkontakten die Verbrauchsverhältnisse meist bei 1 : 0,5 bis 1 : 1,2, im Mittel also ungefähr bei 1 : 1 liegen, und da die Methanbildung mengenmässig meist nicht bedeutend ist, so begibt man keinen grossen Fehler, wenn man der Einfachheit halber bei Eisenkontakten annimmt, dass die Methanbildung nach



verlaufen. Bei Eisenkontakten muss man also von den unter 3 a ermittelten, verbrauchten CO- und H₂-Mengen die prozentualen Anteile, welche CO als CH₄ angeben, in der doppelten Höhe abziehen.

Beispiel:

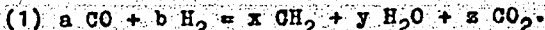
Vom umgesetzten CO sollen 8% als CH₄ gefunden werden. Dann müssen je 16% CO und 16% H₂ für die Methanbildung abgezogen werden, also:

	CO	H ₂
insgesamt verbraucht	27,3	28,7
hiervon je 16% für Methanbildung	4,4	4,6
für höhere Kohlenwasserstoffe verbraucht:	22,9	24,1

5. Allgemeine Ableitung für die Bildung von Kohlendioxyd und Wasser.

Für die Berechnung der Kontraktion, der vollständigen Analyse des Endgases, sowie der theoretischen Ausbeute muss bekannt sein, in welchem Umfange Kohlendioxyd oder Wasser gebildet werden. Es lässt sich zeigen, dass dies mittels einer allgemein gültigen Ableitung ermittelt werden kann.

Die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe kann näherungsweise als die Bildung von (CH₂)_x betrachtet werden und erfolgt dann nach allgemeiner Gleichung:



(2) Hieraus folgt: $a = y + 2z$

(3) $a = x + z$, oder $z = a - x$

(4) $b = x + y$, oder $y = b - x$

Setzt man die Werte für y und z in Gleichung (2) ein, so erhält man:

$$a = b - x + 2(a - x)$$

Hieraus ergibt sich:

(5) $x = \frac{1}{3}(a + b)$

Setzt man diesen Wert für x in Gleichung (4) ein, so erhält man für y:

$$y = b - \frac{a+b}{3} \text{ oder}$$

(6) $y = \frac{1}{3} (2b - a)$

Setzt man den Wert für x in Gleichung (3) ein, so erhält man für z:

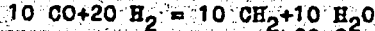
$$z = a - \frac{a+b}{3} \text{ oder}$$

(7) $z = \frac{1}{3} (2a - b)$

Mittels der drei Gleichungen (5), (6) und (7) lässt sich für jedes beliebige CO-H₂-Gemisch ohne weiteres berechnen, in welchem Umfange neben (CH₂) bei vollständiger Aufarbeitung Kohlendioxyd und Wasser gebildet werden müssen, wenn kein CO oder H₂ übrig bleiben soll.

Beispiel:

a) 10 CO + 20 H₂; H₂O = $\frac{40-10}{3} = 10$; CO₂ = $\frac{20+20}{3} = 0$

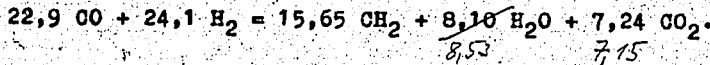


b) 20 CO + 10 H₂; H₂O = $\frac{20-20}{3} = 0$; CO₂ = $\frac{40-10}{3} = 10$;



c) 20 CO + 20 H₂ = 13,3 CH₂ + 6,7 H₂O + 6,7 CO₂

d) In dem oben behandelten Zahlenbeispiel blieben für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe 22,9 Teile CO und 24,1 Teile H₂ übrig. Hieraus berechnet sich der Verbfauch wie folgt:



6. Berechnung der vollständigen Analyse des Endgases, der Kontraktion und der theoretischen Ausbeute.

a) Die in den Abschnitten 2 bis 5 ausgeführten Rechnungen haben alle Zahlen ergeben, welche für die Aufstellung der vollständigen Analyse des Endgases erforderlich sind.

Beispiel:

Aus den in 100 Teilen Ausgangsgas enthaltenen 38 Teile CO, 48 Teile H₂ und 14 Teilen Inertgase wurden erhalten:

Nicht umgesetztes CO	10,7 Teile	19,2 %
" " H ₂	19,3 "	34,6 %
eingebrachte Inertgase	14,0 "	25,1 %
gebildetes Methan	2,3 "	4,1 %
gebildetes Kohlendioxyd (Kohlenwasserstoff-Synthese)	7,2 "	12,9 %
gebildetes Kohlendioxyd (Methan-Synthese)	2,3 "	4,1 %
	<hr/>	
	55,8 Teile	100,0 %

b) Aus vorstehendem ergibt sich, dass die Kontraktion in dem gewählten Beispiel $100 - 55,8 = 44,2\%$ beträgt. CO und H₂ sind im Endgas mit 19,2 : 34,6 = 1 : 1,8 enthalten, also wie in der Aufgabenstellung verlangt wurde.

c) Die theoretische Ausbeute ergibt sich aus der im Abschnitt 5 aufgestellten Gleichung. In dem gewählten Beispiel wurden aus 100 Raumteilen Ausgangsgas 15,65 Raumteile CH₄ gebildet, aus 1 cbm also 156,5 Liter = 6,99 Mole = 98 g.

7. Festlegung des Syntheseverlaufs.

a) Die vorstehenden Rechnungen zeigen, dass sich aus den drei Bedingungen:

- 1) Zusammensetzung des Ausgangsgases,
- 2) Umsatz,
- 3) CO-H₂-Verhältnis im Endgas,

der Verlauf der Gasaufarbeitung, die Kontraktion und die Ausbeute vollständig und eindeutig berechnen lassen. Gleichzeitig geht daraus hervor, dass mit den drei genannten Bedingungen, abgesehen von der Siedelage und dem Sättigungsgrad der höheren Kohlenwasserstoffe, der Syntheseverlauf überhaupt im wesentlichen festgelegt ist. Lediglich in der Höhe der Methanbildung besteht theoretisch noch eine gewisse Freiheit.

b) Von diesen Zusammenhängen kann man vorteilhaft Gebrauch machen, um mit möglichst wenig Zahlenwerten den Verlauf einer Synthese eindeutig zu kennzeichnen, z.B. bei Vergleichsversuchen.

Da die Zusammensetzung des Ausgangsgases in solchen Fällen bekannt und gleichbleibend ist, so kann sie wegfallen. Statt dessen gibt man den Umfang der Methanbildung an und nennt ferner statt des CO-H₂-Verhältnisses im Endgas zweckmäßiger das CO-H₂-Aufarbeitungsverhältnis. Dann lässt sich der Syntheseverlauf mit nur drei Zahlenwerten eindeutig kennzeichnen:

- 1) \bar{U} = CO+H₂-Umsatz, in % vom vorhandenen (CO+H₂),
- 2) \bar{M} = gebildetes Methan, CO als CH₄, in % des umgesetzten CO,
- 3) \bar{X} = Aufarbeitungsverhältnis, 1 CO : \bar{X} H₂.

Für diese drei Werte gibt es bei gegebenem Ausgangsgas jeweils nur eine, nicht mehrere Möglichkeiten der Gasaufarbeitung.