

3448-30/5.01-54

A 25

Die Berechnung von Gaserarbeitung und Syntheseverlauf  
bei der Kohlenoxydhydrierung

von

Otto Roelen

.-.-

Gliederung:

Erster Teil: Einleitung

1. Einführung der mathematischen Behandlungsweise	3
2. Auswahl der Hilfs- und Kennzahlen	4
3. Zeichenerklärung	6

Zweiter Teil: Berechnung der Kohlenwasserstoffbildung  
aus gasanalytischen Daten

A. Drei Voraussetzungen als Grundlagen aller gasanalytischen Berechnungen	8
B. Algebraische Auswertung der drei Voraussetzungen	
1. Die beiden stöchiometrischen Grundgleichungen und ihre Lösungen	9
2. Berechnung der Zwischenwerte	11
<del>3. Berechnung des Restvolumen aus dem Stickstoffgehalt</del>	<del>11</del>
4. Die n-R-Gleichung	12
5. Anwendbarkeit und Gültigkeitsbereich der Beziehungen zwischen den Hilfs- und Zwischenwerten	14
C. Berechnung der Kennzahlen	
1. Umsatz und Verbrauchsverhältnis	19
2. Methanbildung	
a) Berechnung des Gehaltes an Reinformethan	19
b) Näherungswerte für den Faktor B	21
c) Berechnung der Methanbildung	24
3. Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen	24

<u>Dritter Teil: Ermittlung des Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnisses und der sauerstoffhaltigen Gruppen in den Produkten.</u>	
A. Gründe für die Erweiterung der Auswertung	28
B. Berechnung sauerstoffhaltiger Gruppen aus gasanalytischen Daten	29
C. Chemische Untersuchung der gebildeten Produkte	
1. Verbrennung	29
2. Feinfraktionierung und chemische Analyse	30
<u>Vierter Teil: Anwendung der abgeleiteten Formeln.</u>	
A. Auswertung von Gasanalysen und Synthesedaten	
1. Allgemeiner Gang der Rechnung	33
2. Prüfung der Ergebnisse	34
a. Prüfung der Unterlagen	34
b. Prüfung der Kohlendioxydbildung	35
c. Fehlerausgleich	37
d. Prüfung auf Rechenfehler	37
3. Benutzung von Vordrucken	38
B. Vorausberechnung des Syntheseverlaufs	38
C. Einheitliche Anwendung von Abkürzungen und Kennzahlen	39
<u>Anhang:</u>	
Zeichenerklärung	
Formelsammlung	

Erster Teil      Einleitung• Einführung der mathematischen Behandlungsweise.

Jahrzehntelang werden schon Berechnungen angestellt, um aus den Gasanalysen der Kohlenoxydhydrierung Syntheseverlauf und Ausbeuten zu ermitteln. Täglich werden solche Rechnungen an zahlreichen Stellen ausgeführt. Man verfährt hierbei heute noch ähnlich umständlich, wie zu Beginn der Arbeiten über die Benzin-Synthese vor rund zwanzig Jahren, indem für jede einzelne Rechnung die allgemeine Ableitung mehr oder weniger vollständig wiederholt wird. Die grossen Vorteile, welche ein Übergang zur strengen mathematischen Form mit gleichzeitiger Anwendung entsprechender Abkürzungen bringen könnte, wurden bisher hierfür nicht ausgenutzt.

In den nachstehenden Ausführungen wird der Versuch gemacht, die Grundlagen einer mathematischen Behandlung der Rechnungen über die Gasanfertigung bei der Kohlenoxydhydrierung aufzuzeigen.

Hierbei wird ausgegangen von den grundlegenden Beziehungen, welche zwischen den ein- und austretenden Stoffmengen bestehen. Von diesen Grundbeziehungen aus lassen sich auf algebraischem Wege für alle weiteren Rechnungen leicht zu handhabende Formeln ableiten. Das Ergebnis ist eine Formelsammlung, welche das ganze Gebiet einheitlich umfasst.

Die Anwendung dieser Formeln beseitigt Fehlerquellen beim Rechnen, kürzt das Rechnungsverfahren erheblich ab und ermöglicht ~~fachlich nicht vorgebildeten Hilfskräften, Gasanalysen schnell~~ und zuverlässig auszuwerten und diese Auswertung zu überprüfen. Ein einheitlicher Gebrauch derartiger Formeln würde den Vergleich von Synthesedaten an verschiedenen Arbeitsstellen erleichtern.

Ferner wurden neue mengenmässige Beziehungen zwischen den Reaktionsteilnehmern erkannt, welche ohne Anwendung der mathematischen Behandlungsweise weder gefunden worden wären noch benutzt werden könnten. Schliesslich lässt sich nunmehr besser als bisher erkennen, mit welcher Genauigkeit derartige Berechnungen angestellt werden können bzw. welche Fehlerquellen und in welchem Umfang diese von Einfluss sind.

## 2. Auswahl der Hilfs- und Kennzahlen.

Die im Laufe der Jahre allmählich vollzogene Entwicklung hat es mit sich gebracht, dass bis heute weder einheitliche Abkürzungen im Gebrauch sind noch irgend eine Übereinkunft hinsichtlich der anzuwendenden Kennzahlen besteht. Daher wird im folgenden eine ausführliche Zeichenerklärung gegeben, sowie versucht, den Gebrauch von Kennzahlen auf einige wenige zu beschränken.

### a) Das Restvolumen R.

Die Benutzung des Begriffes "Kontraktion" ist eine Gepflogenheit, welche aus der ersten Zeit der Experimentaluntersuchungen herührt. Damals war die Kontraktion eine Kenngrösse, welche sich bei den drucklosen Kleinversuchen besonders leicht bestimmen liess dabei aber doch sehr aufschlussreich war. Ist doch bei den Kobaltkontakten der Umsatz im wesentlichen der Kontraktion direkt proportional. Andererseits ist aber die Kontraktion nur anschaulich, nicht aber auch unmittelbar rechnerisch verwertbar.

Für die Berechnung des Umsatzes z.B. kann man den Zahlenwert der Kontraktion nicht unverändert einsetzen. Hierzu benötigt man vielmehr den Zahlenwert für das Restvolumen. Dieses ist es aber, welches man experimentell bestimmt und woraus die Kontraktion erst errechnet wird. Da man nun für die weiteren Berechnungen wieder rückwärts rechnen müsste und da sich beide Werte zu hundert ergänzen, so ist es einfacher und zweckmässiger, nur mit dem Restvolumen zu arbeiten.

Man kann auf die Benutzung des Begriffes "Kontraktion" und der Zahlenwerte hierfür also ohne weiteres verzichten, soweit es sich um die Beurteilung des Syntheseverlaufs und um Berechnungen dazu handelt. Lediglich für den Sprachgebrauch kann es eine Erleichterung sein, mit dem einen Wort Kontraktion den Vorgang der Volumenveränderung auszudrücken, wogegen das Restvolumen eine Mengenangabe darstellt. Im folgenden wird nur der Begriff "Restvolumen" mit der Abkürzung R benutzt. In der Zeichenerklärung ist eine Abkürzung für Kontraktion nicht enthalten.

### b) Die eigentlichen Kennzahlen.

Von allen Zahlen, welche zur Kennzeichnung des Syntheseverlaufs herangezogen werden sind diejenigen, welche die Ausbeuten angeben,

die wichtigsten. Berechnungen über die Gasaufarbeitung, welche zum Zwecke der Beurteilung des Syntheseverlaufs ausgeführt werden, haben dem entsprechend zum Ziel, entweder die Ermittlung der zu erwartenden Ausbeute oder Aufschluss darüber, aus welchen Gründen die mögliche Höchstaussbeute nicht erreicht wurde.

Betrachtet man nun die Umstände, welche die Höchstaussbeute beeinträchtigen können, so findet man folgender:

1. ungenügender Umsatz,
2. Bildung von Methan statt höherer Kohlenwasserstoffe,
3. Verbrauch von  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  in einem anderen als dem angebotenen Verhältnis,
4. Kohlenstoffabscheidung.

Andere stöchiometrische Umsetzungen, welche die Gasausnutzung beeinträchtigen können, sind nicht bekannt. Da die Kohlenstoffabscheidung entweder unerheblich ist oder die Synthese bald zum Erliegen bringen würde, so kann man sie hier ausser Betracht lassen. Es bleiben dann nur die unter 1. - 3. genannten Vorgänge, deren Ermittlung für eine hinreichende Kennzeichnung des Syntheseverlaufs ausreichend sein muss. Das ist auch der Fall.

Da ferner bei Kenntnis von Umsatz, Methanbildung und Verbrauchsverhältnis in jedem Falle die theoretischen Ausbeuten berechnet werden können, so lassen sich die nachfolgenden Ausführungen auf die Berechnung folgender vier Grössen beschränken:

Umsatz U

Methanbildung M

Verbrauchsverhältnis X

Ausbeute A.

c) Beziehung der Kennzahlen auf den  $(\text{CO} + \text{H}_2)$ -Umsatz.  
Verläuft die Synthese, wie an Kobalt und Nickel, nur oder fast nur unter Wasserbildung, so ist die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen dem Verbrauch an Kohlenoxyd in dem einfachen und feststehenden Verhältnis 1  $\text{CO}$  gibt 1  $\text{CH}_2$  proportional. Auf dieser Grundlage ist es üblich geworden und bis jetzt auch noch vielfach verbreitet, die Berechnungen, z.B. des Umsatzes und der Ausbeute, über den Verbrauch an Kohlenoxyd vorzunehmen. Hinzukommt, dass man immer wieder versucht, den Verbleib der eingebrachten Gasengen auf dem Wege über eine Kohlenstoffbilanz nachzuweisen, was ebenfalls über den Kohlenoxydverbrauch gerechnet wird.

Wenn aber, wie es an Eisenkatalysatoren der Fall ist, Kohlenoxyd in erheblichen und stark wechselnden Mengen gebildet wird, so bietet die Ausrechnung des Kohlenoxyd-Umsatzes keine Vorteile mehr. Einfacher und übersichtlicher werden die Verhältnisse, wenn man mit dem  $(\text{CO} + \text{H}_2)$ -Umsatz rechnet. Ein wesentlicher Vorteil dieser Rechnungsart liegt gegenüber der Benutzung des CO-Umsatzes darin, dass die  $(\text{CO} + \text{H}_2)$ -Umsätze auch dann unmittelbar miteinander vergleichbar sind, wenn verschiedene Synthesen mit verschiedenen Verbrauchsverhältnissen verlaufen.

Wenn daher in folgenden vom Umsatz die Rede ist, so ist damit stets ausschliesslich nur der  $(\text{CO} + \text{H}_2)$ -Umsatz mit der Abkürzung U gemeint. Die Werte für den CO-Umsatz können entbehrt werden, desgl. für den  $\text{H}_2$ -Umsatz. Deren Grösse ergibt sich eindeutig aus dem Verbrauchsverhältnis  $\text{H}_2 : \text{CO}$ . Lediglich der Vollständigkeit halber und für etwaige Übergangsberechnungen ist in der Zeichenerklärung für den CO-Umsatz die Abkürzung  $U_{\text{CO}}$  aufgenommen worden.

Ganz das Gleiche wie für den Umsatz gilt auch für die Methanbildung. In folgenden wird die Methanbildung ausschliesslich durch den dafür eintretenden  $(\text{CO} + \text{H}_2)$ -Verbrauch angegeben, abgekürzt Mv. Diese Mv-Werte sind von den verschiedensten Synthesen und Katalysatoren immer unmittelbar vergleichbar, die  $U_{\text{CO}}$ -Werte dagegen nicht.

### 3. Zeichenerklärung.

Es hat sich herausgestellt, dass die Anzahl der benötigten Abkürzungen so gross ist, dass eine sorgfältige Auswahl unter den zu verwendenden Zeichen getroffen werden muss, um mit den Schreibmöglichkeiten der normalen Schreibmaschine auszukommen. Insgesamt werden für nicht weniger als rund neunzig verschiedene Begriffe rechnerisch brauchbare Zeichen benötigt.

Ein Teil der Abkürzungen konnte aus bereits im Gebrauch befindlichen übernommen werden, der grössere Teil jedoch nicht. Bei der Auswahl der verwendeten Zeichen wurde nach folgenden Regeln verfahren:

- a) bereits im Gebrauch befindliche Zeichen werden nach Möglichkeit übernommen,
- b) zur Gedächtnishilfe wurden neue Zeichen möglichst mit irgend

- einer Übereinstimmung in Zeichen und Begriff ausgewählt,
- c) bei mehreren ähnlichen Zeichen wurde die einfachste Form für den beim praktischen Gebrauch am meisten vorkommenden Fall genommen,
- d) alle Zeichen müssen leicht unterscheidbar und mit der normalen Schreibmaschine schreibbar sein,
- e) für Begriffe, welche zwar noch gebräuchlich, aber nach dem Ergebnis dieser Untersuchungen als überholt zu betrachten sind, wurden keine Abkürzungen verwendet, so z.B. nicht für die Verflüssigungsgrade, für den  $H_2$ -Umsatz usw.

In den Fällen, in denen eine Verwechslung eines Indexbuchstabens mit einem selbständigen Zeichen nicht zu befürchten ist, wird um die Schreibarbeit zu erleichtern, der Indexbuchstabe nicht tiefer gedrückt, sondern als Kleinbuchstabe in der gleichen Zeile geschrieben wie z.B. Uoo statt U<sub>oo</sub>.

Eine Zusammenstellung aller benutzten Abkürzungen befindet sich in der am Schluss beigefügten Zeichenerklärung. Die in dieser Abhandlung verwandten Abkürzungen stellen einen ersten Versuch auf diesem Gebiet dar. Sie erheben nicht den Anspruch, für alle Bedürfnisse der Laboratorien und der Grossbetriebe bereits endgültige Vorschläge zu enthalten. Dies ist insbesondere nicht bei den Abkürzungen für die Ausbeuten der Fall.

Die Ausbeute kann auf zahlreiche verschiedene Arten angegeben werden, je nachdem auf welche Gasart bzw. Gasbestandteile und auf welchen Umsatz sie bezogen wird, welche der gebildeten Produkte einbezogen werden, sowie welche Berechnungsart gewählt wird:

1. Gasart
  - a) Synthesegas
  - b) Gesamt-(CO +  $H_2$ )-Gehalt
  - c) bei gegebenem Verbrauchsverhältnis verbrauchbarer (CO+ $H_2$ )-Anteil
2. Umsatz
  - a) tatsächlich gefahrener Umsatz
  - b) praktisch erreichbarer Umsatz, z.B. 90%
  - c) vollständiger Umsatz, 100%
3. Produkte
  - a) alle gebildeten Kohlenwasserstoffe einschl. Methan
  - b) gebildete Kohlenwasserstoffe ohne Methan
  - c) gebildete Kohlenwasserstoffe ohne Methan, Äthan, Äthylen
  - d) a) - c), jedoch einschl. der sauerstoffhaltigen Produkte bzw. sauerstoffhaltigen chemischen Gruppen.



Da zwischen den vorstehend einzeln aufgezählten Fällen zahlreiche Kombinationen möglich sind, so gibt es viele Möglichkeiten, die Ausbeute auszudrücken. Diese verschiedenen Ausdrücke lassen sich aber meist mehr oder weniger einfach ineinander umrechnen. Ihre Auswahl ist daher nicht eine Angelegenheit der mathematischen Ableitung sondern der Übereinkunft und damit nicht eigentlich Gegenstand dieser Abhandlung. Im folgenden beschränken sich alle Ausbeuteberechnungen auf den einfachsten und aufschlussreichsten Fall, nämlich Gram höherer Kohlenwasserstoffe ohne Methan je oder Synthesegas, gegebenenfalls zuzüglich der sauerstoffhaltigen Gruppen.

### Zweiter Teil

#### Berechnung der Kohlenwasserstoffbildung aus gasanalytischen Daten.

##### A. Drei Voraussetzungen als Grundlagen aller gasanalytischen Berechnungen.

Wenn man die gasanalytischen Berechnungen, welche über kontinuierlich durchgeführte katalytische Hydrierungen des Kohlenoxyds irgend wann über irgendeinen derartigen Syntheseverlauf angestellt wurden, auf die letzten Endes zu Grunde liegenden Annahmen untersucht, so lassen sich drei Voraussetzungen erkennen, welche stets als gegeben angenommen wurden:

##### Erste Voraussetzung (für alle Reaktionsteilnehmer):

"Die Summe aller eintretenden Stoffe ist gleich der Summe aller umgesetzten bzw. austretenden Stoffe."

##### Zweite Voraussetzung (für jeden Gasbestandteil einzeln):

"Bei gasförmigen Stoffen, welche verbraucht bzw. gebildet werden, ist die im ein- bzw. austretenden Gas enthaltene Menge gleich der Summe aus der verbrauchten bzw. gebildeten Menge und dem nicht umgesetzten Anteil."

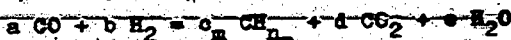
##### Dritte Voraussetzung (für Stickstoff allein):

"Die Menge des im eintretenden Gas enthaltenen Stickstoffs wird durch die Umsetzungen weder vergrößert noch verringert."

Mit diesen drei Sätzen ist die Grundlage gegeben, sowohl für die mathematischen Ableitungen als auch für eine jederzeitig mögliche Überprüfung der Ergebnisse.

B. Algebraische Auswertung der drei Voraussetzungen.1. Die beiden stöchiometrischen Grundgleichungen und ihre Lösungen.

Nach der ersten Voraussetzung muss für jede in den Reaktionsraum eintretende Stoffmenge eine insgesamt genau gleich grosse Stoffmenge den Raum auch wieder verlassen. Von dem im Katalysator abgeschiedenen höchstschmelzenden Paraffin kann hier abgesehen werden, weil seine Menge in den Gasanalysen nicht merklich in Erscheinung tritt, und weil die Berechnungen für eine im Gleichgewicht befindliche kontinuierlich arbeitende Synthese gelten. Für den Fall, dass nur oder im wesentlichen nur Kohlenwasserstoffe entstehen, sind die in Frage kommenden Reaktionsteilnehmer entweder alle einzeln (z.B. n-Butan, i-Butan, n-Pentan, i-Pentan) oder jedenfalls der Klasse  $(\text{C}_n\text{H}_m)$  nach bekannt. Man kann daher die ein- und austretenden Mengen wie folgt einander gleichsetzen:



Diese Gleichung wird im folgenden als "erste stöchiometrische Grundgleichung" bezeichnet. Die darin enthaltenen Grössen a, b, c und d stellen die verbrauchten Raumteile Kohlenoxyd und Wasserstoff bzw. die gebildeten Raumteile Kohlenwasserstoffe, Kohlendioxyd und Wasser dar (s. Zeichenklärung). Sie werden bei allen Berechnungen immer wieder benutzt und im folgenden als die "Zwischenwerte" bezeichnet.

Aus obiger Gleichung lassen sich eine Reihe von stöchiometrischen Beziehungen ableiten, indem man für die drei Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff jeweils die Summgleichungen bildet:

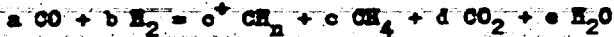
$$\text{Summgleichung für Kohlenstoff: } a = \frac{c}{n} + d$$

$$\text{Summgleichung für Sauerstoff: } a = 2d + e$$

$$\text{Summgleichung für Wasserstoff: } 2b = n \cdot \frac{c}{n} + 2e$$

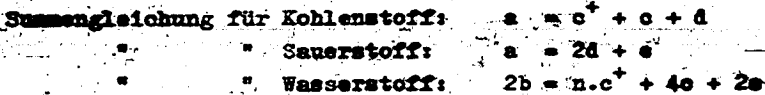
Aus diesen drei Gleichungen lassen sich durch einfache algebraische Umformungen die in der Formelsammlung aufgeführten allgemeinen Lösungen für die erste stöchiometrische Grundgleichung ableiten.

In dem Ausdruck  $\frac{c}{n} \text{C}_n\text{H}_m$  sind alle gebildeten Kohlenwasserstoffe gleichzeitig enthalten. Da aber die Gasanalyse gestattet, das gebildete Methan gesondert zu bestimmen, so kann man diesen Ausdruck zerlegen in das Volumen der gebildeten höheren Kohlenwasserstoffe (ohne Methan)  $c' \text{C}_n\text{H}_m$  und in das Volumen des gebildeten Methans  $c \text{CH}_4$ . Setzt man diese Ausdrücke in die erste stöchiometrische Grundgleichung ein, so erhält man:



Diese Gleichung wird im folgenden als "zweite stöchiometrische Grundgleichung" bezeichnet.

Aus ihr lassen sich für die drei Elemente folgende drei Summengleichungen ableiten:



Aus diesen drei Gleichungen erhält man durch algebraische Umformungen die in der Formelsammlung aufgeführten allgemeinen Lösungen für die zweite stöchiometrische Grundgleichung.

Von den zahlreichen möglichen Lösungen sind nicht alle von gleich grossem praktischen Interesse. Einerseits soll zur Erzielung einer möglichst grossen Genauigkeit möglichst viele der experimentell gewinnbaren Daten (a, b, c und d) enthalten sein. Andererseits soll das experimentell einstweilen auf einfache Weise nicht zugängliche Volumen des gebildeten Wasserdampfes e nicht enthalten sein. So erklärt sich die Auswahl der sechs aufgeführten Lösungen.

Diese Lösungen sind in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert. Zunächst zeigen sie, in welcher Weise das bei der Synthese höherer Kohlenwasserstoffe meistens gesuchte Volumen  $c^+$  dieser höheren Kohlenwasserstoffe abhängt von den aus der Gasanalyse ermittelbaren Werten a, b, c und d, sowie von n. Damit bilden diese Gleichungen die Unterlage für alle Ausbeuterechnungen.

Ferner zeigt sich, dass ausser n jeweils nur drei der vier bekannten Grössen a, b, c und d zur Berechnung von  $c^+$  erforderlich sind. Daher kann  $c^+$  und damit später auch die Ausbeute auf vier verschiedene unter sich aber gleichwertige Weisen berechnet werden.

Von besonderer Bedeutung ist die Lösung für d. In dieser Gleichung sind ausser n die vier Zwischenwerte a, b, c und d gemeinsam enthalten, womit erstmalig die gegenseitige zahlenmässige Abhängigkeit dieser Grössen in einer einfach zu handhabenden Form vorliegt. Diese Gleichung lässt sich bei Ableitungen vielfach verwenden, weil sie gestattet, jeweils ein oder vier Grössen a, b, c und d durch die drei anderen auszudrücken, sowie wegen der darin enthaltenen Beziehung zwischen n und dem Restvolumen R.

## 2. Berechnung der Zwischenwerte.

Die zweite Voraussetzung besagt, dass bei gasförmigen Stoffen, welche verbraucht werden, die eintretende Menge gleich ist der Summe aus dem verbrauchten und dem nicht umgesetzten Anteil. Für das Kohlenoxyd lässt sich dies folgendermassen schreiben:

Eintretendes CO = verbrauchtes + nicht umgesetztes CO.

Die Menge des nicht umgesetzten Kohlenoxyds ergibt sich aus der Analyse und der Menge des Restgases als R.CO'. Somit folgt:

$$\text{CO} = a + \text{R.CO}' \quad \text{oder} \quad a = \text{CO} - \text{R.CO}'$$

In gleicher Weise erhält man für die drei übrigen Zwischenwerte:

$$b = \text{H}_2 - \text{R.H}'_2$$

$$c = \text{R.CH}'_4 - \text{CH}_4$$

$$d = \text{R.CO}'_2 - \text{CO}_2$$

Während also die algebraische Auswertung der ersten Voraussetzung zu mathematischen Beziehungen der vier Grössen a, b, c und d untereinander und zu n führte, liefert die Auswertung der zweiten Voraussetzung Beziehungen der vier Zwischenwerte zu den Daten der Gasanalysen einerseits und dem Restvolumen andererseits. Es wird sich zeigen, dass, abgesehen von dem noch zu besprechenden aber nicht genügend zuverlässigen Stickstoffansatz, hiemit alle Möglichkeiten erschöpft sind, um ausschliesslich aus gasanalytischen Daten zu grundsätzlichen Beziehungen zu kommen. Alle weiteren Berechnungen dieser Art gehen also auf die vorstehend aufgeführten, algebraischen Auswertungen der ersten und zweiten Voraussetzung zurück.

## 3. Berechnung des Restvolumen aus dem Stickstoffgehalt.

Die dritte Voraussetzung besagt, dass die Menge des in eintretenden Gase enthaltenen Stickstoffs durch die Umsetzungen nicht verändert wird, also unverändert im austretenden Gas enthalten ist. Hierauf gründet sich die schon seit Beginn der Arbeiten über die Benzin-Synthese ausgeführte Berechnung des Restvolumen aus dem Stickstoffgehalt.

Sowohl im eintretenden wie im austretenden Gas verhält sich die Stickstoffmenge zur Gesamtgasmenge wie der gasanalytisch ermittelte Prozentgehalt an  $\text{N}_2$  zu 100. Setzt man nun die eintretende Gasmenge mit 1 ein, so lässt sich das Restvolumen berechnen:

$$\frac{\text{Eintretendes Gas}}{\text{Stickstoffmenge}} = \frac{1}{\text{Stickstoffmenge}} = \frac{100}{N_2}$$

$$\frac{\text{Anstretendes Gas}}{\text{Stickstoffmenge}} = \frac{R}{\text{Stickstoffmenge}} = \frac{100}{N_2'}$$

$$R_3 = \frac{N_2}{N_2'}$$

Die dritte Voraussetzung führt also zwar zu einer weiteren grundsätzlichen Beziehung. Deren praktische Bedeutung ist aber nur gering, weil erfahrungsgemäss die so erhaltenen R-Werte mit einer unkontrollierbaren, wechselnden und meist nicht unerheblichen Ungenauigkeit behaftet sind. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die Analysewerte für Stickstoff nicht das Ergebnis einer eigentlichen Stickstoffbestimmung sind, sondern als Rest der übrigen Bestimmung erhalten werden. Dabei tritt zu einem verhältnissmässig kleinen Stickstoffvolumen die Gesamtheit der Fehler aus den Bestimmungen aller übrigen Gasbestandteile. Ferner treten erfahrungsgemäss Fehler leicht auf, wenn R aus den  $N_2$ -Werten von zwei Gasanalysen berechnet wird, welche zeitlich oder aus anderen Gründen nicht genau zusammen gehören.

#### 4. Die n-R-Gleichung.

Aus der zweiten stöchiometrischen Grundgleichung ergab sich als Lösung für d folgende Gleichung:

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

Setzt man hierin die aus der zweiten Voraussetzung abgeleiteten Ausdrücke für die Zwischenwerte ein, so erhält man nach entsprechender Umformung:

$$R = \frac{2(2CO_2 + CO) - (H_2 + 2CH_4) + n(CO + CH_4 + CO_2)}{2(2CO_2' + CO') - (H_2' + 2CH_4') + n(CO' + CH_4' + CO_2')}$$

Es sei:

$$p = (CO_2 + CO + CH_4) \quad q = 2(2CO_2 + CO) - (H_2 + 2CH_4)$$

$$p' = (CO_2' + CO' + CH_4') \quad q' = 2(2CO_2' + CO') - (H_2' + 2CH_4')$$

Verwendet man diese Abkürzungen, so lässt sich obige Gleichung wie folgt einmal nach  $n$  und einmal nach  $R$  auflösen:

$$n = \frac{q' \cdot R - q}{p - p' \cdot R}$$

$$R_6 \text{ oder } R_7 = \frac{p \cdot n + q}{p' \cdot n + q'}$$

Diese beiden identischen Gleichungen werden im folgenden als die "n-R-Gleichung" bezeichnet. Sie enthält ausser  $n$  und  $R$  nur die aus der Zusammensetzung des eintretenden und austretenden Gases erhaltlichen gasanalytischen Daten. Mittels dieser Gleichung lässt sich also für jedes Gasanalysenpaar eine zahlenmässige Beziehung zwischen  $n$  und  $R$  errechnen.

Da die n-R-Gleichung ohne Heranziehung von Hilfsannahmen abgeleitet wurde, so erfüllt sie streng die erste und zweite Voraussetzung.

In ganz entsprechender Weise lässt sich aus der ersten stöchiometrischen Grundgleichung eine " $n_m$ -R-Gleichung" ableiten. Diese gilt also für den Fall, dass das Methan nicht gesondert behandelt wird, sondern dass alle Kohlenwasserstoffe einschl. Methan gemeinsam in die Berechnungen eingehen. Um dieses auszudrücken, wird allen diebezüglichen Abkürzungen der Index  $m$  zugefügt. Es folgt dann:

$$p_m = \text{CO}_2 + \text{CO}$$

$$q_m = 2(2\text{CO}_2 + \text{CO} - \text{H}_2)$$

$$p'_m = \text{CO}_2' + \text{CO}'$$

$$q'_m = 2(2\text{CO}_2' + \text{CO}' - \text{H}_2')$$

$$n_m = \frac{q'_m \cdot R - q_m}{p_m - p'_m \cdot R} \quad R = \frac{q_m + p_m \cdot n_m}{q'_m + p'_m \cdot n_m}$$

Eine Umrechnung von  $n$  in  $n_m$  und umgekehrt lässt sich wie folgt ableiten:

$$\text{Summengleichung für Wasserstoff: } c_m \cdot n_m = c^+ \cdot n + 4c$$

$$\text{Kohlenstoff: } c_m = c^+ + c$$

Hieraus folgt:

$$n_m = \frac{c^+ \cdot n + 4c}{c^+ + c}$$

oder:

$$n_m = n + c \frac{4 - n}{a - d} = 2 \frac{(b + 2d) - a}{a - d}$$

### 5. Anwendbarkeit und Gültigkeitsbereich der Beziehungen zwischen den Hilfs- und Zwischenwerten.

Für die Berechnung der eigentlichen Kennzahlen werden wie weiter unten im einzelnen zu ersehen ist die Zahlenwerte für die Grössen a, b, c und d benötigt. Diese würden sich mittels den aus der zweiten Voraussetzung abgeleiteten vier Gleichungen für die Zwischenwerte leicht errechnen lassen, wenn das Restvolumen auf irgendeine Weise ebenfalls leicht mit genügender Genauigkeit bestimmt werden könnte. Das ist jedoch leider nicht der Fall. In dieser Tatsache liegt die entscheidende Schwierigkeit aller gasanalytischen Berechnungen.

Es wurde schon ausgeführt, dass die Ermittlung des Restvolumen aus den sogenannten Stickstoffbestimmungen im allgemeinen nicht genügend genau ist. Das Gleiche ist auch bei der direkten Messung des Restvolumen der Fall, insbesondere, wenn die Synthese unter erhöhtem Druck ausgeführt wird.

Als dritte und soweit bis heute bekannt ist auch letzte Möglichkeit liesse sich R mittels der n-R-Gleichung errechnen. Dazu müsste aber der Zahlenwert für n bekannt sein. Wenn aber weder R noch n bekannt ist, so besteht bekannt, soweit bis jetzt ersichtlich ist, keine Möglichkeit, diese beiden Grössen ausschliesslich aus gasanalytischen Daten und unter strenger Einhaltung der ersten und zweiten Voraussetzung zu ermitteln. Hiervu bedarf es der Zuhilfenahme einer weiteren andersartigen Bestimmungsmethode. Als solche kann die Ermittlung von n aus der Analyse der gebildeten Produkte dienen, wie weiter unten noch näher ausgeführt werden wird. Setzt man das auf diese Weise gewonnene n in die n-R-Gleichung ein, so erhält man den im folgenden als  $R_6$  bezeichneten Wert.

Setzt man angenommene, näherungsweise richtige Werte für n in die n-R-Gleichung ein, so erhält man auf diese Weise brauchbare Näherungswerte für R ( $R_5, R_7$ ), und zwar unter ausschliesslicher Verwendung gasanalytischer Daten und unter Einhaltung der ersten und der zweiten Voraussetzung. Letzteres besagt, dass die mit diesen R-Werten errechneten Kennzahlen wirklich für Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung  $CH_n$  gelten. Dies ist bei Verwendung der direkt gemessenen ( $R_1, R_2$ ) oder über Stickstoff erhaltenen R-Werte ( $R_3, R_4$ ) keineswegs immer der Fall. Man findet dann z.B., dass die

Kennzahlen für die Bildung solcher Kohlenwasserstoffe gelten, deren R : C-Verhältnis erheblich von der richtigen mittleren Zusammensetzung abweicht, beispielsweise  $\text{CH}_{0,5}$  oder  $\text{CH}_7$ .

In dieser sicheren Beziehung der erhaltenen Kennzahlen auf die Bildung von Kohlenwasserstoffen von der genau bekannten mittleren Zusammensetzung  $\text{CH}_n$  liegt der entscheidende Vorteil der aus der n-R-Gleichung errechneten R-Werte.

Zur weiteren Erläuterung des Wesens der n-R-Gleichung sei noch folgendes erwähnt. Trägt man die Wertepaare für n und R aus verschiedenen Gasanalysenpaaren graphisch auf, so erhält man gekrümmte Kurven, welche vom Nullpunkt ausgehen. Der Krümmungsverlauf ist so, dass es den Anschein hat, als ob jeweils die Koordinaten des Krümmungsscheitelpunktes die zu der betreffenden Gasanalyse gehörenden n- und R-Werte seien. Aber weder durch Differenzen noch auf graphischen Wege lässt sich ein solcher ausgezeichnete Punkt ermitteln. Dass es solche ausgezeichneten Punkte nicht gibt, wird auf folgende Weise verständlich.

Alle unter Benutzung von n und R errechenbaren Beziehungen der Zwischenwerte und der Kennzahlen haben analytisch die Form einer Geraden oder fast einer Geraden. Das ist aber nur möglich, wenn die n-R-Gleichung nicht nur für einen einzigen Syntheseverlauf, sondern für beliebig viele richtig ist.

Setzt man beispielsweise in eine für einen beliebigen Syntheseverlauf erhaltene n-R-Gleichung für n die ganzen Zahlenwerte 1 bis 9 ein und rechnet die zugehörigen R-Werte aus, so erhält man neun Wertepaare für n und R. Jedes dieser Wertepaare gibt richtige Kennzahlen für einen entsprechenden Syntheseverlauf! Der Verwirklichung jeder dieser neun verschiedenen Synthesen steht rein stöchiometrisch nichts im Wege. Dies gilt aber nicht nur für die beispielsweise gewählten ganzzahligen n-Werte, sondern auch für alle gebrochenen, also für beliebige n-Werte, bzw. für beliebige n-R-Paare.

Mit anderen Worten heisst das: ein Gasanalysenpaar von einem eintretenden und einem austretenden Gase braucht nicht nur von einem einzigen zugehörigen Syntheseverlauf herzuführen, sondern kann gleichzeitig für beliebig viele verschiedene Synthesen richtig



sein, wobei zu jedem Syntheseverlauf ein bestimmtes n-R-Wertepaar gehört.

Aus dem beigelegten Zahlenbeispiel über den Gültigkeitsbereich der n-R-Gleichung sind weitere Einzelheiten zu ersehen. Aus dem in diesem Beispiel als eintretendes Gas angenommenen Wassergas würde man ein und dieselbe angegebene Endzusammensetzung z.B. unter folgenden verschiedenartigen-Bedingungen erhalten:

1. Bei einem Restvolumen von 47,3% und einer Ausbeute von 121,1 g/obm, falls ausser Methan nur Acetylen oder Benzol ( $\text{CH}_2$ ) gebildet würden,
2. Bei einem Restvolumen von 61,7% und einer Ausbeute von 85,7 g/obm, falls ausser Methan nur reine Olefinkohlenwasserstoffe ( $\text{CH}_2$ ) gebildet würden,
3. bei einem Restvolumen von 68,9% und einer Ausbeute von 68,2 g/obm, falls ausser Methan nur Athan ( $\text{CH}_4$ ) gebildet würde,
4. bei einem Restvolumen von 73,0%, falls ausser dem in den anderen Synthesefällen ebenfalls gebildeten Methan statt aller anderenartigen Kohlenwasserstoffe nur weitere 58,2 g Methan/obm gebildet würden,
5. bei einem Restvolumen von 81,5% und einer Ausbeute von 37,6 g/obm, falls ausser Methan nur Kohlenwasserstoffe von der hypothetischen Zusammensetzung  $\text{CH}_2$  gebildet würden.

030486

Gültigkeitsbereich der n-R-Gleichung für ein Gasanalysenpaar.

1. Gasanalysen:	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Eintritt	6,0	38,3	50,0	0,0
Austritt	38,0	3,9	42,0	7,6

2. Die n-R-Gleichung:

$$p = 44,3 \quad p' = 49,5 \quad q = 0,6 \quad q' = 45,4$$

$$R = \frac{44,3 \cdot n + 0,6}{49,5 \cdot n + 45,4}$$

3. Hilfszahlen:

n =	1	2	3	4	5	7	9
R =	0,473	0,617	0,689	0,730	0,758	0,790	0,815
a =	36,5	35,9	35,6	35,4	35,3	35,2	35,1
b =	30,1	24,1	21,1	19,3	18,2	16,8	15,8
c =	3,6	4,7	5,2	5,5	5,8	6,0	6,2
d <sub>1</sub> =	12,0	17,4	20,1	21,7	22,8	24,0	24,9
d <sub>2</sub> =	12,0	17,4	20,1	21,7	22,8	24,0	24,9

4. Kennzahlen:

U =	75,4	68,0	64,3	61,0	60,6	58,9	57,6
k <sub>va</sub> =	21,6	31,5	36,6	40,2	43,4	46,2	48,7
X =	0,85	0,67	0,595	0,545	0,516	0,475	0,450
A <sub>1</sub> =	121,1	85,7	68,2	58,2	51,3	43,1	37,6
A <sub>2</sub> =	121,1	85,7	68,2	58,2	51,3	43,1	37,6
A <sub>3</sub> =	121,1	85,7	68,2	58,2	51,3	43,1	37,6
A <sub>4</sub> =	121,1	85,7	68,2	58,2	51,3	43,1	37,6
A <sub>6</sub> =	121,1	85,7	68,2	58,2	51,3	43,1	37,6

5. Bemerkungen:

- In allen Fällen wird angenommen, dass diejenigen Kohlenwasserstoffe, für welche die Ausbeute berechnet wird, nicht als Gas in Restgas verbleiben.
- Die Übereinstimmung der A-Werte wird nur erreicht, wenn genügend Stellen hinter dem Komma berücksichtigt werden. (Rechenmaschine).
- Für n = 4 wird A<sub>3</sub> = Null = Null.

Aus den Zahlen des vorstehenden Beispiels ist unter anderem zu entnehmen, wie stark sich die Höhe der Ausbeute mit  $n$  ändert. Um dies noch deutlicher zu machen, sind nachstehend für das gleiche Beispiel die Werte für  $n$  und  $A$  aufgeführt, wie sie bei den derzeitigen Synthesen höherer Kohlenwasserstoffe am häufigsten vorkommen:

$n =$	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5
$A =$	85,7	83,2	80,8	78,9	77,2	75,4

Ändert sich  $n$  nur um 0,1, so verschiebt sich damit die Ausbeute bereits um 2,5 g.

Eine Bestimmung von  $n$  auf 0,1 genau muss nun nach dem heutigen Stand zumindestens als schwierig bezeichnet werden. Daher besteht die wichtigste Aufgabe auf diesem Gebiet zur Zeit darin, Mittel und Wege zur genaueren und möglichst auch einfacheren Ermittlung von  $n$  auszuarbeiten, sowie unter Umständen brauchbare Näherungswerte für die einzelnen, verschiedenartigen Synthesen festzulegen. Für die Kobalt-Normaldruck-Synthese beispielsweise dürfte nach dem heutigen Stand  $n$  wahrscheinlich bei 2,15 - 2,20 liegen.

Es ist aussichtslos, bei den Berechnungen der Ausbeuten eine grössere Genauigkeit anzustreben als diejenige, mit welcher das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff in den gebildeten Kohlenwasserstoffen bzw. das Restvolumen jeweils bestimmt werden können.

Da ausserdem durch unsere Unkenntnis des Molvolumens der meisten der höheren Kohlenwasserstoffe eine weitere Unsicherheit in die Ausbeuteberechnung eintritt, wie weiter unten noch erläutert werden wird, so sollte man bis auf weiteres die Ausbeuteangaben auf ganze Zahlen abrunden, um nicht eine Genauigkeit vorzutäuschen, welche nicht vorhanden ist.

Die aus dem Zahlenbeispiel erkennbare Übereinstimmung der Ausbeuten findet man nur beim Rechnen mit einander zugehörigen  $n$ - und  $R$ -Werten. Ist letzteres nicht der Fall, so weichen die nach den verschiedenen Formeln erhältlichen Ausbeuten umso mehr voneinander ab, je mehr sich  $R$  von dem zu dem betreffenden  $n$  gehörigen Wert entfernt. Der geometrische Ort für alle aus ein und derselben Formel bei gegebenem  $n$  errechenbaren Ausbeuten ist jeweils eine gerade Linie. Alle diese Ausbeute-Linien schneiden sich in einem Punkt. Für diesen Punkt erfüllen  $n$  und  $R$  für das betreffende Gasanalysepaar die Bedingungen der  $n$ - $R$ -Gleichung (siehe Schaubild).

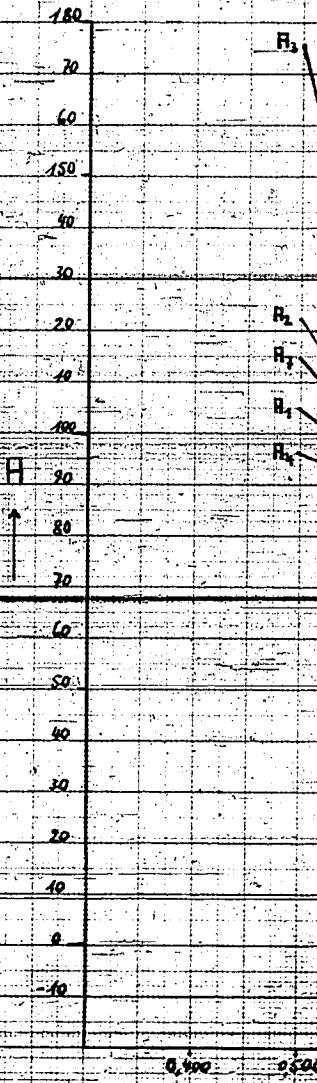
Abhängigkeit der Ausbeuten vom Restvolumen.

	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
Gaseintritt:	6,0	38,3	50,0	0,0	000488
Gasaustritt:	38,0	3,9	42,0	7,6	

(n-R-Gleichung siehe S.17)

Ausbeuten für n = 2,0

	R = 0,5	0,617	0,75
A <sub>1</sub>	104,5	85,7	65,0
A <sub>2</sub>	122,0	85,7	45,0
A <sub>3</sub>	175,3	85,7	-14,9
A <sub>4</sub>	95,7	85,7	74,7
A <sub>7</sub>	114,5	85,7	53,5



## G. Berechnung der Kennzahlen.

### 1. Umsatz und Verbrauchsverhältnis.

Wenn das Restvolumen auf die eine oder andere Weise ermittelt worden ist, so lassen sich die Zwischenwerte a, b, c und d mittels der vier aus der zweiten Voraussetzung abgeleiteten Gleichungen leicht errechnen. Bei Kenntnis der Zahlenwerte für a und b ergeben sich Umsatz und Verbrauchsverhältnis ohne weiteres nach folgenden Formeln:

$$U = \frac{a + b}{J} \cdot 10^2 \quad X = \frac{b}{a}$$

Wie bereits erwähnt, gibt U den Verbrauch an Kohlenoxyd und Wasserstoff an, und zwar in Hundertteilen des  $(CO + H_2)$ -Gehaltes im eintretenden Gas.

### 2. Methanbildung.

a. Berechnung des Gehaltes an Reinmethan im Endgas.

Für die Berechnung des Umfanges der Methanbildung liefert die Gasanalyse zwei Zahlenwerte, erstens die Raunteile Methan + etwa vorhandene höhere gesättigte Kohlenwasserstoffe (nach der Zeichenerklärung mit  $CH_4$  bzw.  $CH_4'$  bezeichnet) und zweitens die mittlere C-Zahl dieser Kohlenwasserstoffgemische (mit Z bezeichnet). Über die rechnerische Verwendung von Z besteht keine einheitliche Auffassung.

Für betriebliche Zwecke kann es zweckmäßig sein,  $CH_4$  mit Z zu multiplizieren. Man erhält dann das Volumen des in den "Methan"-Kohlenwasserstoffen insgesamt enthaltenen Kohlenstoffs, etwa zum Zwecke eines Nachweises des Stoffverbleibs.

Für die genaue Berechnung der Kennzahlen muss Z jedoch herangezogen werden, um den Gehalt an Reinmethan zu ermitteln. Es lässt sich zeigen, dass dies allein aus den beiden Daten der Gasanalyse nur näherungsweise möglich ist.

Es sei: m der Gehalt an Reinmethan in  $CH_4$

Kw der Gehalt an höheren KW'stoffen in  $CH_4'$ ,

Dann ist  $CH_4' = m + Kw$ .

Es sei ferner, wie in der Zeichenerklärung bereits erläutert, Z die mittlere C-Zahl der in  $CH_4'$  enthaltenen höheren KW'stoffe.

Dann lässt sich für den Kohlenstoff folgende Summengleichung aufstellen:

$$Z \cdot \text{CH}_4 = 1 \cdot m + z \cdot \text{Kw.}$$

Aus diesen beiden Gleichungen zusammen folgt:

$$m = \text{CH}_4 \frac{Z - z}{1 - z}$$

Setzt man:  $m = \beta \cdot \text{CH}_4$ , und multipliziert man gleichzeitig Zähler und Nenner mit  $-1$ , da  $z$  stets grösser als  $Z$  und grösser als  $1$  ist, so erhält man für den Faktor  $\beta$  (Beta):

$$\beta = \frac{z - Z}{z - 1}$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass man ausser  $Z$  auch  $z$  kennen müsste, um den Gehalt an Reinformethan in  $\text{CH}_4$  genau berechnen zu können.  $z$  lässt sich aber ~~immerhin~~ aus den beiden Daten der Gasanalyse nicht berechnen, sondern einstweilen nur experimentell mittels der Kondensationsanalyse ermitteln.

Um gleichwohl, lediglich ausgehend von den beiden Daten der Gasanalyse, einen Wert für Reinformethan berechnen zu können, hat man vorgeschlagen,  $\text{CH}_4$  durch  $Z$  zu dividieren. Wenn diese Rechnungsweise richtige Werte ergeben soll, so muss sein:

$$\frac{1}{Z} = \beta, \quad \text{oder} \quad \frac{1}{Z} = \frac{z - Z}{z - 1}$$

Hieraus folgt durch Umformung:

$$z = \frac{1 - Z^2}{1 - Z} = \frac{(1 - Z)(1 + Z)}{1 - Z} \quad \text{oder:} \quad z = 1 + Z$$

Diese Gleichung besagt, dass die Berechnung des Reinformethans mittels Division durch die C-Zahl  $Z$  nur für diejenigen Sonderfälle richtige Werte ergibt, in denen  $z$ , also die C-Zahl der ausser Methan anwesenden höheren KW'stoffe, genau um eins grösser ist, als die durch Verbrennung gefundene Gesamt-C-Zahl  $Z$ . Diese Bedingung ist aber vermutlich meistens nicht erfüllt, und man weiss auch nie, ob sie erfüllt ist. In manchen Fällen,

RCH. FL. 773

# Zahlenwerte für $\beta$

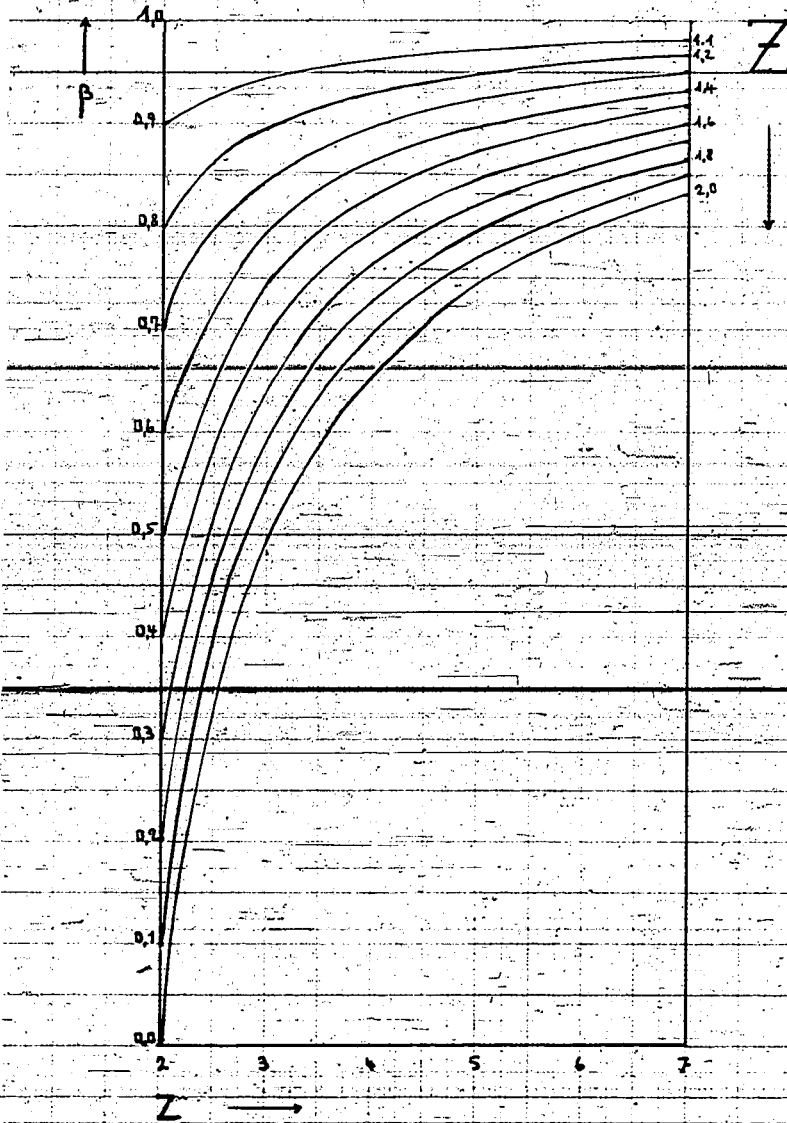
Z	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0
2	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
3	95	9	85	8	75	7	65	6	55	0,5
4	966	934	90	866	834	8	766	734	7	66
5	975	95	925	9	875	85	825	8	775	75
6	98	96	941	92	9	88	86	84	82	80
7	983	967	95	933	916	9	883	867	85	833

000491

000492

# Der Faktor „ $\beta$ “ zur Berechnung des Reinsthans

(Abhängigkeit von den beiden C-Zahlen „ $Z'$ “ und „ $Z''$ “).



762 RCH.FL. Juli 1974



z.B. wenn die C-Zahl  $Z$  gross ist (etwa 1,6), liefert die Division ganz unmögliche Werte für Reilmethan. Daher ist in der Division durch die C-Zahl  $Z$  keine hinreichend brauchbare Methode zu erblicken.

#### b. Näherungswerte für den Faktor $B$ .

Wenn man in der Gleichung für den Faktor  $B$  die Zahlenwerte für  $z$  und  $Z$  einsetzt, so kann man für die praktisch in Frage kommenden Fälle  $B$  im voraus berechnen. Das Ergebnis dieser Rechnung liegt als Zahlentafel und Kurvenblatt bei.

In Bezug auf die Begleitkohlenwasserstoffe des Methans hat man zu unterscheiden zwischen Endgasen vor und hinter der Herausnahme der kondensierbaren Kohlenwasserstoffe (H.d.k.K.), z.B. mittels A.-Kohle. Vor der H.d.k.K. sind verhältnismässig wenig  $C_2$ -, dagegen viel  $C_3$ -,  $C_4$ - und noch höhere Kohlenwasserstoffe zugegen. Die C-Zahl  $Z$  beträgt im Mittel 1,5 bis 1,7.

Hinter der H.d.k.K. ist bei einmaliger Adsorption an A.-Kohle ausser Methan praktisch nur Äthan, allenfalls etwas Propan enthalten, wobei die C-Zahlen  $Z$  zwischen 1,0 und 1,2 liegen. Werden hinter der A.-Kohle grössere C-Zahlen als 1,2 gefunden, so ist es am besten, die Proben zu verwerfen und die Ursache abzustellen.

Somit beschränkt sich der praktische Bedarf an Werten für  $B$  auf zwei umgrenzte Gebiete. Macht man die im wesentlichen zutreffende Annahme, dass hinter der H.d.k.K. bei  $Z$  zwischen 1,0 und 1,2 nur Äthan zugegen sei, so lassen sich aus der Zahlentafel bzw. dem Kurvenblatt folgende Werte für  $B$  entnehmen:

für  $Z = 1,1$        $B = 0,9$ ,      für  $Z = 1,2$        $B = 0,8$ .

Für das andere Gebiet, nämlich für Gasproben vor der H.d.k.K. ist aus den Grossbetrieben bekannt, dass der durch Verbrennung gefundene "Methan"-Gehalt meist um rund 2% grösser ist als hinter den A.-Kohlen. Bei einem mittleren "Methan"-Gehalt vor der A.-Kohle von 15% ergibt sich hieraus  $B = 0,867$ . Da die zugehörigen C-Zahlen  $Z$  meist zwischen 1,5 und 1,7 liegen, so müsste man hiernach aus dem Kurvenblatt für  $z$  Werte um etwa 5 annehmen.

Nimmt man einstweilen, bis zuverlässigere Zahlen gewonnen sein werden, für Gasproben vor der H.d.k.K.  $s$  mit 5 an, so könnte die Menge des Reinformethans mit folgenden Näherungswerten für  $B$  errechnet werden:

Gasentnahme			
	vor	hinter	$\frac{1}{Z}$
	der H.d.k.K.		
$Z$	5	2	-
$Z = 1,0 - 1,05$	-	1,0	-
1,1	-	0,9	0,91
1,2	-	0,8	0,834
1,5	0,87	-	0,666
1,6	0,85	-	0,625
0,7	0,82	-	0,589

Zum Vergleich sind in der letzten Spalte diejenigen Werte für  $B$  eingetragen, welche man mittels Division durch die  $C$ -Zahl  $Z$  erhalten würde. Man sieht, dass die Unterschiede bei den niederen  $C$ -Zahlen unerheblich, bei den höheren dagegen sehr gross sind.

Betrachtet man die gefundenen Näherungswerte, so scheint  $B$  immer zwischen 1,0 und etwa 0,8 zu liegen. Die Spanne, innerhalb welcher sich etwaige Fehler befinden können, betrage also nicht mehr als insgesamt 20% des durch Verbrennung gefundenen "Methan"-Wertes.

Über den Einfluss eines etwaigen Fehlers im Werte von  $B$  auf die berechnete Ausbeute lässt nachstehende Fehlerrechnung näheres ersehen.

Gaszusammensetzung:	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Z	N <sub>2</sub>
E	37,8	49,1	0,2	-	6,1
A	30,1	29,3	5,1	-	12,0

Kennzahlen:  $U = 65,5\%$   $M_v = 16,75\%$   $A = 98,4 \text{ g/cba}$

Änderung von  $M_v$  und  $A$  mit  $B$ :

Änderung von Kv und A mit B:

B	Kv	Diff.	A	Diff.
1,00	16,75	0,92	98,4	1,1
0,95	15,83	0,92	99,5	1,1
0,90	14,91	0,91	100,6	1,2
0,85	14,00	0,90	101,8	1,0
0,80	13,10		102,8	

Bei dem gewählten Beispiel verursacht eine Änderung von B um 0,05 eine Änderung der berechneten Ausbeute um nicht mehr als 1%, abgesehen die Methanbildung mit rund 17% verhältnismässig hoch ist.

Passt man das Ergebnis der vorstehenden Ausführung zusammen, so lässt sich für die Berechnung des Reilmethans folgende Näherungsregel aufstellen:

a) für C-Zahlen Z von 1,0 - 1,05:  $B \approx 1,0$

" " " " 1,05 - 1,15:  $B = 0,9$

b) für alle C-Zahlen Z über 1,15:  $B = 0,85$

c) Gasproben hinter der H.d.k.K. mit C-Zahlen Z über 1,2 bleiben unberücksichtigt.

Wenn man nach dieser Regel verfährt, so weicht B von wahren Verhältnissen wahrscheinlich nicht mehr als 0,05 ab. Mithin ist der Fehler in der berechneten Ausbeute wahrscheinlich nicht grösser als rund 1%. Die Regel ist gültig, wenn die höheren Kohlenwasserstoffe mittels Aktivkohle oder Tiefkühlung herausgenommen werden. Bei Anwendung von Waschöl dürften andere Verhältnisse vorliegen.

Ritter, Fischer und Stock (Krupp-Treibstoff-Werke) nehmen die Bestimmung des Reilmethans vor der H.d.k.K. (im Endgas) derart vor, dass sie sich für analytische Zwecke durch Behandeln eines Teilstromes mit Aktivkohle unter bestimmten Bedingungen ein sogenanntes künstliches Restgas herstellen, welches ausser Methan nur noch das gesamte Äthan enthält und mit grosser Regelmässigkeit C-Zahlen von 1,05 - 1,06 zeigt. Hierfür beträgt B dann rund 0,99.

Es wurde schon darauf hingewiesen, dass für die Berechnung der Kennzahlen stets mit dem Gehalt an Reilmethan gerechnet werden muss.

d.h. wenn  $\lambda$  grösser als 1,05 ist, so muss  $\text{CH}_4$  entsprechend der oben stehenden Regel mit  $\beta$  multipliziert werden. Der Einfachheit halber ist  $\beta$  jedoch in den Formeln weggelassen worden, d.h.  $\text{CH}_4$  ist immer sinngemäss durch  $\text{CH}_4 \cdot \beta$  zu ersetzen.

### c. Berechnung der Methanbildung

$M_v$  gibt an, wieviel Prozent des insgesamt umgesetzten ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) zur Bildung von Methan verbraucht wurden. Aus der ersten stöchiometrischen Grundgleichung erhält man für  $n_m = 4$  als Lösung für  $c = \frac{1}{4}(a + b)$ , oder  $(a + b) = 4c$ . Hiernach wird zur Bildung des Methans in jedem Falle das vierfache Volumen ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) verbraucht. Aus der oben stehenden Begriffsbestimmung folgt:

$$\frac{M_v}{100} = \frac{4c}{a + b} \quad M_v = \frac{4c}{a + b} \cdot 10^2$$

$$\text{Für } M_{\text{CO}} \text{ ergibt sich ohne weiteres: } M_{\text{CO}} = \frac{6}{a} \cdot 10^2$$

Diese beiden Kennzahlen lassen sich wie folgt ineinander umrechnen

$$M_v = M_{\text{CO}} \frac{4}{1 + X}$$

### 3. Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen.

Aus der zweiten stöchiometrischen Grundgleichung konnten vier Gleichungen abgeleitet werden, nach denen  $c^+$  auf vier verschiedene Arten aus je drei der Zwischenwerte  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  berechnet werden kann.  $c^+$  stellt aber das Volumen der gebildeten höheren Kohlenwasserstoffe und somit die Ausbeute dar. Da es üblich ist, die Ausbeute in Gramm anzugeben, so hat man noch nötig,  $c^+$  in Gewicht umzurechnen, was durch Multiplikation mit dem Bruch  $(12 + n) : \text{Molvolumen}$  erfolgt.

Es entsteht nun die Frage, welcher Wert für das Molvolumen der höheren Kohlenwasserstoffe einzusetzen ist. Experimentelle Bestimmungen liegen hierüber nur bei den niederen Gliedern bis zum Oktan vor. Die Werte liegen bis zum Pentan unter 22,41 und beim Heptan und Oktan darüber. Vermutlich ist letzteres bei den noch höheren Gliedern auch der Fall. Aber es ist nicht einmal möglich, hierfür Näherungswerte anzugeben. Somit ist das mittlere Molvolumen der gebildeten Kohlenwasserstoffe einstweilen unbestimmt. Es kann unter dem Wert von 22,41 (für ideale Gase), es kann aber auch darüber liegen.

Wenn man ferner bedenkt, dass auch die Molvolumina von Kohlenoxyd und Wasserstoff von den Idealwert abweichen (Kohlenoxyd 22,40, Wasserstoff 22,43), so erscheint es am besten, mit dem Näherungswert 22,4 zu rechnen. Auf jeden Fall muss man sich darüber klar sein, dass hierin eine weitere, nicht zu behebbende Fehlerquelle liegt und ein Grund mehr, weshalb den errechneten Zahlen nur eine beschränkte Genauigkeit zukommen kann.

Man erhält also die Ausbeute in Gewichtseinheiten aus dem Produkt  $c \cdot \frac{12+n}{22,4}$ . Da ausserdem die Ausbeute auf 1-cbm des eintretenden Gases bezogen wird, so muss der so erhaltene Wert noch mit zehn multipliziert werden. Somit erhält man für die Berechnung der Ausbeute folgende vier Formeln:

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

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

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

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

Die ausserhalb der Klammern stehenden Brüche sind nur von n, nicht aber auch von den jeweiligen gasanalytischen Daten abhängig und kehren bei allen Rechnungen immer wieder. Man kann sie daher zusammen mit der Zahl 10, zwecks Vereinfachung des Rechnens zu den Faktoren  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$  und  $h_4$  zusammenfassen und erhält dann die rechts stehenden vier Ausdrücke für die Berechnungen der Ausbeute. In der Formelsammlung sind die bei der normalen Kohlenwasserstoff-Synthese in Betracht kommenden Zahlenwerte für  $h_1$  bis  $h_4$  enthalten.

In der Gleichung für  $A_1$  lässt sich das Methanglied, nämlich  $-4c$ , auch durch jede der beiden Kennzahlen für die Methanbildung  $K_V$  und  $K_{CO}$  ausdrücken, sowie ferner das darin enthaltene Glied  $(a+b)$  durch den Umsatz U und den Idealgasgehalt im eintretenden Gas J.

Man erhält

$$A_5 = h_1(a + b)(100 - Mv) \cdot 10^{-2} = h_1 \cdot J \cdot U(100 - Mv) \cdot 10^{-2}$$

$$A_6 = h_1(a + b) \left(1 - \frac{M_{CO}}{25(1 + X)}\right) \cdot 10^{-2} = h_1 \cdot J \cdot U \left(1 - \frac{M_{CO}}{25(1 + X)}\right) \cdot 10^{-2}$$

In ähnlicher Weise würden sich auch noch andere Umformungen von  $A_1$  oder den drei anderen A-Gleichungen vornehmen lassen. Die abgeleiteten sechs Formeln für A sind untereinander gleichwertig und geben bei fehlerlosem Rechnen alle den gleichen Zahlenwert.

Zur Berechnung der maximalen theoretischen Ausbeute muss derjenige Anteil an Kohlenoxyd und Wasserstoff im eintretenden Gas bekannt sein, welcher bei gegebenem Verbrauchsverhältnis X vollständig verbraucht werden könnte. Diesen Anteil  $J_X$  erhält man wie folgt:

falls das eintretende Gas mehr Wasserstoff enthält als in  $J_X$  enthalten ist, nach  $J_X = CO(1 + X)$ ,  
falls das eintretende Gas mehr Kohlenoxyd enthält als in  $J_X$  enthalten ist, nach  $J_X = H_2 \cdot \frac{1 + X}{X}$ .

Die maximale theoretische Ausbeute wird meistens nicht für den vollständigen, sondern für einen geringeren Umsatz angegeben. Für s.B. U = 90% erfolgt dann die Berechnung nach:

$$A_{\max 90} = h_1 \cdot J_X \cdot 90(100 - Mv) \cdot 10^{-4}$$

In den vorstehend abgeleiteten Ausbeuteformeln ist u.a. immer n enthalten. Mittels der n-R-Gleichung lässt sich nun n durch R und die Daten der Gasanalyse ausdrücken. Setzt man diesen Ausdruck für n

$$n = \frac{q' \cdot R - q}{p - p' \cdot R}$$

in eine der vier Ausbeuteformeln für  $A_1$  bis  $A_4$  ein, so erhält man nach entsprechender Umformung aus allen vier Ausbeuteformeln den gleichen neuen Ausdruck für A, in welchem nicht mehr n und statt dessen alle vier Zwischenwerte a, b, c und d enthalten sind:

$$A_7 = 0,893(5a + b - 4(2c + d))$$

Diese Gleichung dürfte für den praktischen Gebrauch am handlichsten sein. Sie liefert bei Berücksichtigung von genügend viel Stellen hinter den Komma (Rechenmaschine) die gleichen Zahlenwerte für A wie

$A_1$  bis  $A_4$ .

Die vorstehend abgeleiteten Ausbeuteformeln geben alle die Menge der höheren Kohlenwasserstoffe ohne Methan an. Für die Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoffen einschliesslich Methan lassen sich die entsprechenden Ausbeuteformeln auf zweierlei Weise ableiten. Man kann erstens die gleichen Ableitungen wie für die zweite stöchiometrische Grundgleichung auch für die erste durchführen. Zweitens kann man in den Formeln  $A_1$  bis  $A_7$  das Methanglied ( $c$ ) gleich Null werden lassen. Wie bereits in dem Abschnitt über die  $n$ -R-Gleichung erläutert wurde, wird in dieser Abhandlung immer dann, wenn das Methan gemeinsam mit den übrigen Kohlenwasserstoffen in die Berechnung eingeht, allen Abkürzungen der Index  $n$  zugefügt. Man erhält dann:

$$A_{1n} = \frac{20(12 + n_m)}{22,4(4 + n_m)}(a + b) = h_1(a + b)$$

$$A_{2n} = \frac{10(12 + n_m)}{22,4}(a - d) = h_2(a - d)$$

$$A_{4n} = \frac{20(12 + n_m)}{22,4(2 + n_m)}(b + d) = h_4(b + d)$$

$$A_{7n} = \frac{20}{22,4}(5a + b - 4d) = 0,893(5a + b - 4d)$$

Die Faktoren  $h_1$ ,  $h_2$  und  $h_4$  haben die gleichen Zahlenwerte wie in  $A_1$  bis  $A_4$ .

Ermittlung des Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnisses und der  
sauerstoffhaltigen Gruppen in den Produkten.

A. Gründe für die Erweiterung der Auswertung.

Mittels der n-R-Gleichung lässt sich zwar eine Beziehung für n und R gemeinsam berechnen. Jedoch kann ohne Zuhilfenahme weiterer Unterlagen allein aus gasanalytischen Daten keine sichere Entscheidung darüber getroffen werden, welches von den beliebig vielen in Frage kommenden n-R-Paaren für den jeweils untersuchten Syntheseverlauf gültig ist.

Was das Restvolumen angeht, so ist eine genügend genaue Ermittlung sowohl durch die direkte Messung als auch über die Stickstoffbestimmung schwierig, wenn nicht unmöglich. Auch muss für jeden Synthesefall und für jede einzelne gasanalytische Untersuchung R neu bestimmt werden, wobei die Zahlenwerte sich in einem weiten Bereich bewegen können. Daher ist es nicht möglich, näherungsweise Mittelwerte im voraus zu bestimmen und zu benutzen.

Für n dagegen liegen die Verhältnisse ganz anders. n ist für jede Synthesart charakteristisch und während ihres ganzen Verlaufes mehr oder weniger konstant. Auch bewegen sich die Zahlenwerte nur in engen Grenzen, so dass, wenn derartige Werte einmal genau bestimmt sind, diese mehr oder weniger häufig als näherungsweise Mittelwerte benutzt werden können. Brauchbare Näherungswerte für n können gewonnen werden aus der analytischen Untersuchung der gebildeten Produkte.

Die Auswertung einer analytischen Untersuchung der gebildeten Produkte ist auch noch aus einem weiteren Grunde notwendig, nämlich zur Ermittlung der Gesamtausbeute, denn die bisher abgeleiteten Formeln für die Ausbeute umfassen nur die Bildung reiner Kohlenwasserstoffe, nicht aber auch die etwa gebildeten sauerstoffhaltiger Gruppen. Die nach  $A_1$  bis  $A_7$  berechneten Ausbeuten sind also jeweils um soviel zu niedrig als die Produkte z.B. Hydroxyl- oder Karboxylgruppen enthalten. Im folgenden soll zunächst untersucht werden, wie weit sich etwa die sauerstoffhaltigen Gruppen rein rechnerisch aus den Daten der Gasanalysen ermitteln lassen.



## B. Berechnung sauerstoffhaltiger Gruppen aus gasanalytischen Daten.

Erfahrungsgemäss besteht die Hauptmenge der Neben Kohlenwasserstoffen gebildeten sauerstoffhaltigen Verbindungen aus gesättigten Alkoholen. Man könnte daran denken, deren Menge rechnerisch aus den gasanalytischen Daten derart zu ermitteln, dass man ähnlich wie für Methan ein entsprechendes Glied (z.B.  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$  oder dergleichen) in die zweite stöchiometrische Grundgleichung einfügt und dafür die Lösung ableitet. Aber kein Versuch dieser Art führt zu einem brauchbaren algebraischen Ausdruck. Entweder heben sich beide Seiten der Gleichungen auf oder die Ausdrücke werden gleich Null. Somit ist eine Berechnung der sauerstoffhaltigen Gruppen aus den gasanalytischen Daten auf diese Weise nicht möglich.

Der Grund hierfür ist klar. Man kann sich die Alkohole rein stöchiometrisch zusammengesetzt denken aus je einem Molekül Olefin und einem Molekül Wasser. Ohne Zuhilfenahme weiterer experimentell gewonnener Daten kann nun nicht entschieden werden, in welchem Betrage das gebildete Wasser den Reaktionsraum als solches oder chemisch gebunden verlässt.

Im Falle des Methans ist eine Aufteilung der Stoffgruppe durch Einfügung eines speziellen Gliedes in die stöchiometrische Grundgleichung deswegen erfolgreich, weil das Methan gasanalytisch als solches getrennt bestimmt werden kann. Beim Wasser dagegen lässt sich eine solche Mengenbestimmung gasanalytisch überhaupt nicht und auf ~~dem~~ andern Wege nur schwierig durchführen.

## C. Chemische Untersuchung der gebildeten Produkte.

### 1. Verbrennung.

Die Elementaranalyse der flüssigen Produkte durch Verbrennen derselben bietet einen Weg, um das H : C-Verhältnis, also n, unmittelbar zu bestimmen, wobei gleichzeitig Anschluss über einen etwaigen Sauerstoffgehalt gewonnen werden kann. Leider liegen hierüber zur

Zeit noch nicht genügend Erfahrungen vor. Arbeiten darüber sind im Gange.

Die Durchführung derartiger Verbrennungen ist allgemein bekannt, so dass hier nur daran erinnert zu werden braucht, dass die Verbrennungsbedingungen der Siedelage der jeweiligen Fraktionen angepasst werden müssen. Schweröle und feste Paraffine können im Schiffchen, gegebenenfalls unter Zugabe von Kieselgur verbrannt werden. Bei den leicht siedenden Anteilen verfährt man zweckmässig nach D e n s t e d t (H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 1938, Seite 118).

## 2. Feinfraktionierung und chemische Analyse.

Man kann die sauerstoffhaltigen Gruppen und das H : C-Verhältnis auch derart ermitteln, dass man die gebildeten Produkte durch Feinfraktionierung genügend weit zerlegt und dann für jede Fraktion ihre Menge und ihre chemischen Daten feststellt. Dieser Weg ist zwar sehr umständlich, liefert aber gleichzeitig einen guten Einblick in die Zusammensetzung der gebildeten Produkte.

Bei der Auswertung ist hierbei eine umfangreiche Rechenarbeit zu bewältigen. Diese kann durch Anwendung entsprechender Abkürzungen, durch Vorausberechnen immer wiederkehrender Rechenoperationen, sowie durch Benutzung geeigneter Vordrucke wesentlich vereinfacht werden. Ein derartiger Vordruck liegt bei.

Die sauerstoffhaltigen Verbindungen kann man sich stöchiometrisch auf dreierlei Weise zusammengesetzt denken:

1. Kohlenwasserstoffrest + Sauerstoff,
2. " " + Kohlendioxyd,
3. " " + Wasser.

Die erste Möglichkeit lässt sich rechnerisch nicht ohne weiteres verfolgen, weil sie sich nicht auf die beiden stöchiometrischen Grundgleichungen zurückführen lässt. Die zweite Möglichkeit lässt sich ebenfalls rechnerisch nicht ohne weiteres benutzen. Wie Modellrechnungen erkennen lassen, müssten für diesen Fall andere Ausbeuteformeln abgeleitet werden, unter Berücksichtigung des etwa chemisch gebundenen Kohlendioxyds. Von der dritten Möglichkeit kann ohne weiteres Gebrauch gemacht werden, weil bei der Ableitung der Ausbeuteformeln das Glied für Wasser (e) immer ausgeschieden wurde. Infolgedessen besteht die Freiheit, einen beliebigen Anteil desselben als chemisch gebunden anzunehmen.

Nachstehend folgt eine Erläuterung zum Gebrauch des beigegebenen Vordruckes.

Zur Berechnung von  $n$  aus den anfallenden Produkten werden die Mengen der Bestandteile der einzelnen Fraktionen mit dem zugehörigen  $n$  multipliziert und die Summe all dieser so ermittelten Werte durch das Gesamtgewicht des Produktes dividiert. Das Methan bleibt dabei unberücksichtigt, entsprechend der Begriffsbestimmung von  $n$ . Dieses  $n$  ist in allen Ausbeuteformeln  $A_1$  bis  $A_7$  direkt oder indirekt enthalten. Da diese Formeln auf Grund ihrer Ableitung nur die Ausbeute an Kohlenwasserstoffverbindungen angeben, ist bei der Ermittlung — von den in den Produkten enthaltenen sauerstoffhaltigen Verbindungen je Atom Sauerstoff ein Molekül Wasser abzuziehen; von den Alkoholen, Aldehyden und Ketonen also ein Mol. Wasser, von den Estern und Säuren zwei Mol. Wasser je Mol. Produkt. Dann lässt sich der zur Berechnung von  $n$  benötigte Anteil an Kohlenwasserstoff, kurz (CH) genannt, durch folgende Formeln ausdrücken:

bei den Alkoholen:

$$(CH)_a = C_n H_{2n+2} O - H_2 O = C_n H_{2n}$$

bei den Estern:

$$(CH)_e = C_n H_{2n} O_2 - 2H_2 O = C_n H_{2n-4}$$

bei den Säuren:

$$(CH)_s = C_n H_{2n} O_2 - 2H_2 O = C_n H_{2n-4}$$

bei den Aldehyden und Ketonen:

$$(CH)_{ald} = C_n H_{2n} O - H_2 O = C_n H_{2n-2}$$

~~bei den Olefinen:~~

$$(Olef.) = C_n H_{2n}$$

bei den Paraffinen:

$$(Par.) = C_n H_{2n+2}$$

Diese Restkohlenwasserstoffe sind jeweils mit den zugehörigen  $n$ -Werten zu multiplizieren;

die der Olefine also mit:	$\frac{2n}{n}$	= 2
" " Paraffine " "	$\frac{2n+2}{n}$	= $n_p$
" " Alkohole " "	$\frac{2n}{n}$	= 2

die der Ester also mit:  $\frac{2n - 4}{n} = n_e$

" " Säuren " "  $\frac{2n - 4}{n} = n_s$

" " Aldehyde  
und  
Ketone " "  $\frac{2n - 2}{n} = n_{ald}$

Die Formel zur Bestimmung von n lautet also:

$$n = \frac{2[\Sigma(\text{Olef.})] + [\Sigma(\text{Par.})] + 2[\Sigma(\text{CH})_s] + [n_e(\text{CH})] + [n_s(\text{CH})] + [n_{ald}(\text{CH})]_{ald}}{\Sigma(\text{Olef.}) + \Sigma(\text{Par.}) + \Sigma(\text{CH})_s + \Sigma(\text{CH})_e + \Sigma(\text{CH})_s + \Sigma(\text{CH})_{ald}}$$

Die Berechnung des chemisch gebundenen Wassers (= W<sup>n</sup>) sowie der (CH)-Anteile der sauerstoffhaltigen Verbindungen geschieht wie im Folgenden angegeben. Da die Berechnung dieser Werte bei allen sauerstoffhaltigen Produkten grundsätzlich gleich ist, wird sie nur an einem Beispiel dargestellt.

Irgendeine Fraktion des untersuchten Gesamtproduktes betrage

g Gramm mit einer Estersahl von EZ. Diese Fraktion enthält also:

$$\frac{g \cdot EZ}{\text{theor. EZ}} = \frac{g \cdot EZ \cdot M_e}{56000} \quad \text{Gramm Ester. (M}_e = \text{Mol.-Gewicht des Esters).}$$

Von einem Mol Ester sind zwei Mole Wasser = 36,032 g Wasser abzuziehen. Der Wassergehalt dieser  $\frac{g \cdot EZ \cdot M_e}{56000}$  Gramm Ester beträgt also:

$$W_e = \frac{36,032 \cdot g \cdot EZ \cdot M_e}{M_e \cdot 56000} = g \cdot EZ \cdot 0,6434 \cdot 10^{-3} \quad \text{Gramm.}$$

Für den (CH)-Anteil dieser Estermenge verbleibt also:

$$\text{Gramm Ester} - W_e = \frac{g \cdot EZ \cdot M_e}{56000} - \frac{g \cdot EZ \cdot 36,032}{56000} = g \cdot EZ \left( \frac{M_e - 36,032}{56000} \right).$$

Der Klammersausdruck wurde mit k<sub>e</sub> bezeichnet und für alle Fraktionen (und jede andere sauerstoffhaltige Verbindung) im voraus berechnet.

Die Formel für den (CH)-Anteil des Esters ist mithin: (CH)<sub>e</sub> = g · EZ · k<sub>e</sub>.

Die Menge der Paraffine je Fraktion erhält man durch Subtraktion der Olefine sowie aller (CH)-Anteile und aller (W<sup>n</sup>)-Anteile dieser Fraktion von g. Also: (Par.) = g · [Σ(Olef.) + Σ(CH) + Σ(W<sup>n</sup>)].

Zur Berechnung der Gesamtansbeute ist nun zu der durch A<sub>1</sub> bis 7 bestimmten (CH)-Anbeute noch die Menge des chemisch gebundenen Wassers zu addieren. Diese Menge (Y) errechnet sich aus der Summe aller W<sup>n</sup>, dividiert durch die Menge des während der Messperiode eingetretenen Synthesegases (reduziert auf Normalbedingungen).

$$\text{Also: } Y = \frac{\Sigma(W^n)}{n}.$$

Anwendung der abgeleiteten Formeln.A. Auswertung von Gasanalysen und Synthesedaten.1. Allgemeiner Gang der Rechnung.

Die Auswertung von Gasanalysen mittels der abgeleiteten Formeln kann auf verschiedene Weise erfolgen, je nachdem, welche experimentellen Unterlagen vorhanden sind. Man kann z.B. versuchs-, brauchbare Werte für das Restvolumen aus direkter Messung oder durch Berechnung über den sogenannten Stickstoffgehalt zu erhalten. Ob ein solcher R-Wert brauchbar ist oder nicht, lässt sich dadurch prüfen, dass man ihn in die für das betreffende Gasanalysenpaar auszurechnende n-R-Gleichung einsetzt. n muss dann in der Nähe der durch Erfahrung bereits als richtig erkannten Werte liegen, z.B. bei den normalen Kohlenwasserstoff-Synthesen, wie sie bis jetzt ausgeführt werden, zwischen etwa 2,0 und 2,5. Ist das nicht der Fall, so sind in den Unterlagen oder in der Rechnung irgendwelche Fehler enthalten.

Nimmt man an, dass dieser Fehler in den Gasanalysendaten steckt, so ist er einstweilen nicht zu beseitigen oder zu umgehen. Dann muss man entweder bewusst fehlerhafte Kennzahlen errechnen oder die Rechnung einstellen. Nimmt man dagegen an, dass der Fehler im Restvolumen steckt, so ist es möglich, für die betreffenden Gasanalysen angenähert richtige Kennzahlen zu errechnen, indem man n aus der Erfahrung als gegeben annimmt und damit über die n-R-Gleichung R ausrechnet.

Nun fordert die Ermittlung des Restvolumens durch Messung oder über Stickstoff und dessen Überprüfung mehr Rechenarbeit als die Berechnung mit einem ungefähr als richtig bekannten, angenommenen n, liefert zweitens im Richtigkeitsfalle den gleichen oder fast gleichen Zahlenwert und bietet drittens nicht immer eine grössere Sicherheit für Zuverlässigkeit. Letzteres gilt erfahrungsgemäss auch für die Stickstoff-Feinbestimmung. Man kann daher unter Umständen darauf verzichten,  $R_1$ ,  $R_2$  (durch Messung) oder  $R_3$ ,  $R_4$  (über  $R_2$ ) überhaupt auszurechnen, es sei denn zum Zwecke der Überprüfung der Unterlagen. Für die Laboratorien kann gegebenenfalls auf diese Weise durch Wegfall der Stickstoff-Feinbestimmung eine Entlastung erzielt werden.

Falls ausreichende Daten aus der Analyse der gebildeten Produkte vorliegen, so wird man hieraus  $n$  und damit dann  $R_0$  berechnen. Die Ermittlung von  $n$  aus den Produkten wird, obgleich umständlicher, immer durchgeführt werden müssen, wenn es sich um möglichst genaue Berechnungen der Kennzahlen aus neuen Synthesen von unbekanntem Verlauf handelt.

Ist  $R$  ermittelt, so bietet die Ausrechnung der Zwischenwerte  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  und so dann der Kennzahlen  $U$ ,  $M_v$ ,  $X$  und  $A$  keine Schwierigkeiten mehr. Bei der Berechnung der Ausbeuten  $A_1$  bis  $A_6$  müssen einander zugehörige  $n$ - und  $R$ -Werte verwendet werden.

## 2. Prüfung der Ergebnisse.

### a) Prüfung der Unterlagen.

Unter Heranziehung der neu aufgezeigten Beziehungen ist eine Beurteilung der Zuverlässigkeit der Unterlagen auf verhältnismässig einfache Weise möglich. Zu diesem Zweck stellt man vergleichend die Werte für  $R$  und  $n$  einander gegenüber, welche man auf verschiedenen Wegen erhalten kann. Zur Erläuterung sind hierfür einige Beispiele beigelegt.

Die Beispiele 1 und 2 zeigen, welche Genauigkeit in den Unterlagen tatsächlich erreicht werden kann. Hierzu ist aber besonders sorgfältiges Arbeiten erforderlich. Die Beispiele 3 und 4 zeigen weniger genaue Unterlagen, wie sie häufig vorkommen. Darin sind irgendwelche Fehler enthalten. Es fragt sich nun, wie solche Fehler zu beurteilen sind.

Als Ergebnis einer Reihe von sorgfältig durchgeführten halbertechnischen Versuchen (Reichsamtversuche Schwarzheld) wurde  $n$  bei ganz verschiedenartig durchgeführten Synthesen immer zwischen 2,0 und rund 2,3 liegend gefunden. Man kann daher  $n = 2,15 \pm 0,15$  einstellen als gesicherten Näherungswert annehmen. Weichen nun diejenigen  $n$ -Werte, welche man jeweils für die gemessenen oder über  $R_2$  errechneten  $R$ -Werte als zugehörig ermittelt, von dem obigen Näherungswert mehr oder weniger weit ab, so sind in den Unterlagen entsprechende Ungenauigkeiten enthalten. Diese Schlussfolgerung muss man ziehen, so lange nicht in den vorstehenden Ableitungen grundsätzliche Fehler nachgewiesen werden.

Es ist anzunehmen, dass es über kurz oder lang an Hand von genügend Zahlenmaterial möglich sein wird, näheres darüber ausszusagen, wo die Ursachen für die Abweichungen zwischen den  $R$ - bzw.  $n$ -Werten jeweils zu suchen sind, beispielsweise in der Gasmengenmessung.

000507

## Beispiele zur Berechnung des Syntheseverlaufs

Beispiel Nr. Herkunft Katalysator Druck	1 Labor Kobalt normal	2 R.-A.-Vers. Eisen 10 atü	3 Labor Kobalt normal	4 Betrieb Kobalt normal					
Gasanalysen		richtig -1002							
CO	5,2	31,2	0,0	12,2	11,22	5,0	30,0	14,4	41,9
AK <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	1,0	1,01	0,0	2,6	-	0,5
CO	28,6	5,2	39,2	26,8	27,1	28,1	2,7	26,8	12,4
H <sub>2</sub>	59,0	21,7	48,4	37,7	38,13	59,8	20,1	53,6	18,6
CH <sub>4</sub>	0,2	12,9	3,7	7,9	7,99	0,2	18,9	0,4	11,9
C.2	-	-	-	1,14	-	-	1,77	-	1,06
N <sub>2</sub>	6,9	28,8	8,6	14,4	14,56	6,9	25,6	4,9	14,6
Rest- volumen	R <sub>1</sub>	0,231	-	-	-	0,205	-	-	-
	R <sub>2</sub>	-	0,605	0,603	-	-	-	-	-
	R <sub>3</sub>	0,239	0,598	0,591	0,269	0,269	0,336	-	-
	R <sub>7</sub>	0,221	0,605	0,642	0,222	0,222	0,364	-	-
n aus	R <sub>1</sub>	2,22	-	-	-	2,08	-	-	-
" "	R <sub>2</sub>	-	2,145	1,914	-	-	-	-	-
" "	R <sub>3</sub>	2,27	2,115	1,854	2,47	2,47	1,79	-	-
n zu	R <sub>7</sub>	2,15	2,150	2,150	2,15	2,15	2,150	-	-
ber. mit	R <sub>1</sub>	2,01	-	-	-	1,15	-	-	-
" "	R <sub>1</sub>	2,02	-	-	-	1,15	-	-	-
" "	R <sub>2</sub>	-	7,36	6,77	-	-	-	-	-
" "	R <sub>3</sub>	-	7,36	6,77	-	-	-	-	-
" "	R <sub>7</sub>	-	-0,02	-0,595	-	-	-	-	-
" "	R <sub>1</sub>	2,27	7,30	6,63	3,07	3,07	-0,32	-	-
" "	R <sub>2</sub>	2,26	7,30	6,63	3,07	3,07	-0,32	-	-
" "	R <sub>3</sub>	+0,45	-0,087	-0,782	+1,04	+1,04	-1,16	-	-
" "	R <sub>7</sub>	1,70	7,38	7,20	1,66	1,66	0,85	-	-
" "	R <sub>7</sub>	1,70	7,38	7,20	1,65	1,65	0,85	-	-
Ansbeute A									
ber. mit	R <sub>1</sub>	143,5	-	-	-	146,5	-	-	-
" "	R <sub>2</sub>	-	95,2	96,0	-	-	-	-	-
" "	R <sub>3</sub>	141,4	96,2	98,9	130,3	130,3	120,6	-	-
" "	R <sub>7</sub>	145,9	94,8	86,4	142,3	142,3	113,0	-	-
Umsatz U									
ber. mit	R <sub>1</sub>	92,90	-	-	-	94,7	-	-	-
" "	R <sub>2</sub>	-	55,6	55,1	-	-	-	-	-
" "	R <sub>3</sub>	92,70	56,0	56,0	93,1	93,1	86,90	-	-
" "	R <sub>7</sub>	93,20	55,5	52,3	94,3	94,3	85,95	-	-
ber. mit	R <sub>1</sub>	13,68	-	-	-	14,84	-	-	-
" "	R <sub>2</sub>	-	4,85	5,31	-	-	-	-	-
" "	R <sub>3</sub>	14,25	4,48	4,49	20,30	20,30	18,33	-	-
" "	R <sub>7</sub>	12,99	4,94	8,05	16,30	16,30	20,50	-	-

Methanbildung Mv

oder in diesem oder jenem Teil der Gasanalyse. Solange ein solcher Nachweis in einzelnen noch nicht geführt werden kann, kann man zwar nach Belieben den einen Teil der Unterlagen für zuverlässiger als den anderen erklären, z.B. die Gasmengemessung für richtiger als die Gasanalyse oder umgekehrt. Keinesfalls kann man aber, wenn grössere Abweichungen zwischen den R- bzw. n-Werten bestehen, darüber hinweg sehen, dass den aus solchen Unterlagen errechneten Kennzahlen und Ausbeuten nur eine entsprechend beschränkte Genauigkeit zukommt.

Darüber darf auch folgendes nicht hinweg täuschen. Mit  $R_1$  bis  $R_4$  einerseits und mit  $A_7$  andererseits ist es möglich, die Ausbeute zu berechnen, ohne dass die Grösse n als solche in der Rechnung überhaupt vorkommt. Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man schliessen dass mit diesem Rechnungsgang die Schwierigkeiten vermieden werden können, welcher aus der Beziehung zwischen der Ausbeute und dem H : C-Verhältnis in den gebildeten Produkten herrühren. Dass das aber nicht der Fall ist, geht aus der Ableitung von  $A_7$  einwandfrei hervor.

#### b) Prüfung der Kohlendioxydbildung.

Die Menge des gebildeten Kohlendioxyds kann man nach zwei verschiedenen Formeln berechnen:

$$d_1 = R \cdot \text{CO}_2 - \text{CO}_2$$

$$d_2 = \frac{n(a - c) + 2(a - b) + 4c}{n + 4}$$

Rechnet man hierbei mit n und R-Werten, welche nach der n-R-Gleichung einander zugehörig sind, so stimmen  $d_1$  und  $d_2$  stets so genau überein, dass dies zur Überprüfung der Rechnung benutzt werden kann.

Berechnet man dagegen  $d_1$  und die Zwischenwerte a, b und c mit experimentell gefundenen R-Werten ( $R_1$  bis  $R_4$ ) und setzt in die Gleichung für  $d_2$  einen für die Kohlenwasserstoff-Synthese als richtig bekannten Näherungswert ein, so z.B. 2,15, so findet man  $d_1$  grösser oder kleiner als  $d_2$ , je nachdem die Menge des Kohlendioxyds im austretenden Gas grösser oder kleiner ist als diejenige, welche für die Bildung von Kohlenwasserstoffen der Zusammensetzung  $\text{CH}_{2,15}$  zu erwarten wäre. Die auf diese Weise errechnete Differenz sei mit "d" bezeichnet.



$d'' = d_1 - d_2$  (berechnet mit  $R_1$  bis  $R_4$  und  $n = 2,15 - 0,15$ ) ist bei fehlerlosen Unterlagen aus normalen Kohlenwasserstoff-Synthesen innerhalb der Fehlergrenze gleich Null.  $d''$  zeigt positive oder negative Beträge falls durch andere Vorgänge als die Bildung von Kohlenwasserstoffen  $CH_{2,15}$  (einschliesslich der Konvertierung) Kohlendioxyd entbunden bzw. gebunden wurde.

Ein niederer oder höherer Kohlendioxydgehalt im austretenden Gas kann leicht durch fehlerhafte Gasanalyse vorgétäuscht werden, beispielsweise indem das Sperrwasser Kohlendioxyd abgibt oder aufnimmt. Welche zahlenmässigen Auswirkungen dies haben kann, sei an einem Beispiel erläutert.

Das im vorigen Abschnitt gebrachte Beispiel Nr. 2 zeigt nahezu fehlerlose Unterlagen und dementsprechend  $d''$  nahezu gleich Null ( $- 0,02$ ). Aus der dritten Spalte dieses Beispiels sind die Änderungen zu ersehen, welche eintreten, wenn man den Kohlendioxydgehalt im austretenden Gas willkürlich um 1% (also von 12,2% auf 11,22%) herabsetzt und die Gasanalyse wieder auf 100% umrechnet. Nimmt man an, dass diese Verminderung des Kohlendioxydgehaltes bei der Entnahme der Gasprobe erfolgte, so bleibt das gemessene Restvolumen  $R_2$  unverändert, während das aus dem sogenannten Stickstoffgehalt berechnete Restvolumen  $R_3$  kleiner wird. In beiden Fällen wird jedoch  $n$  erheblich kleiner und werden dementsprechend negative Beträge für  $d''$  gefunden. Dabei ist  $d''$  mit 0,752 für  $R_3$  grössenordnungsmässig ebenso gross wie der Kohlendioxydabzug in der Gasanalyse ( $- 1,0\%$ ).

Die Prüfung der Kohlendioxydbildung über die Berechnung von  $d''$  gibt somit einen Beitrag zur Beurteilung der Rechnungsunterlagen, indem sie erkennen lässt, ob, in welchem Umfange und in welcher Richtung die gefundene Kohlendioxydmenge von der für die Kohlenwasserstoffbildung zu erwartenden abweicht. Hierbei wird allerdings angenommen, dass ein etwa enthaltener Fehler wirklich beim Kohlendioxyd liegt und dass die gasanalytische Bestimmung der drei anderen Gasbestandteile richtig sei.

Die gleiche Rechnung wie zur Prüfung der Kohlendioxydbildung könnte man nämlich auch für die drei anderen Zwischenwerte  $a$ ,  $b$  und  $c$  durchführen. Es bestehen aber Unterschiede. Grundsätzlich neue Beziehungen können nicht nochmals gefunden werden, weil zum Vergleich immer nur die eine, bereits für  $d_2$  benutzte Gleichung zur Verfügung steht. Und für Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan kann

man nicht ebenso swanglos in gleichen <sup>U</sup>mfrage Bindung oder Entbindung annehmen, wie für das Kohlendioxyd.

Mittels der Berechnung von  $d''$  lassen sich nicht nur Fehlerquellen, sondern auch andere Vorgänge verfolgen, welche den Kohlendioxydgehalt im austretenden Gas verändern, wie beispielsweise Aufnahme oder Abgabe von Kohlendioxyd durch die Katalysatormasse. Letzteres kann man z.B. beim Anfahren von mit Kohlendioxyd getränkter Katalysatormasse beobachten.

### c. Fehlerausgleich.

Unter der Voraussetzung, dass ein vorhandener Fehler in der Gasanalyse nur beim Kohlendioxyd liegt, gibt die Berechnung von  $d''$  die Abweichung der fehlerhaften von der richtigen Gasanalyse an. Da somit diese Abweichung nach Richtung und Umfang bekannt ist, so ist es möglich, den Fehler durch entsprechende Berichtigungen auszugleichen.

Man kann bei Kenntnis von  $d''$  die richtige Zusammensetzung des Endgases und daraus dann in bekannter Weise die Kennzahlen ausrechnen. Man kann aber auch, sofern nur die Ausbeute gesucht ist, diese unmittelbar aus der fehlerhaften Endgasanalyse berechnen, indem man in den Ausbeuteformeln nicht  $d$ , sondern  $(d - d'')$  einsetzt und gleichzeitig mit  $n = 2,15$  rechnet.

Auf diese letztere Weise lässt sich beispielsweise aus der fehlerhaften Gasanalyse des Beispiels 2 mit ausgezeichneter Übereinstimmung die Ausbeute zu 96,3 - 96,5 g berechnen, gegenüber 96,5 g aus der richtigen Gasanalyse, während ohne Fehlerausgleich die Ausbeute für das zugehörige  $n$  zu 99 g und für  $n = 2,15$  zu 93,8 - 117,5 g gefunden wird.

Grundsätzlich die gleiche Rechnungsweise lässt sich nicht nur für Kohlendioxyd sondern auch für Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan durchführen. Voraussetzung ist aber immer, dass ein etwaiger Fehler nur bei einer dieser Gasarten unterlaufen ist und dass bekannt ist, bei welcher. Diese Voraussetzungen sind aber im allgemeinen nicht erfüllt. Daher kann diese Art der Fehlerausgleichrechnung einstweilen nicht beliebig angewendet werden. Die Arbeiten hierüber sind aber noch nicht abgeschlossen.

### d) Prüfung der Rechenfehler.

Wie bereits erwähnt, ist innerhalb der Fehlergrenze stets

$d_1 = d_2$ . Diese Übereinstimmung kann zur Prüfung auf Rechenfehler benutzt werden.

Ferner muss sein  $n$  aus  $n = 2 \frac{(b + 2d) - (a + 2c)}{a - (c + d)}$  gleich demjenigen  $n$ -Wert, welcher über die  $n$ -R-Gleichung dem  $R$  entspricht, mit welchen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  errechnet wurden.

Eine Prüfung auf Rechenfehler ist auch noch dadurch möglich, dass man die Ausbeute nicht nur nach einer einzigen Formel ausrechnet, sondern nach mehreren. Auch hier müssen die Werte bei fehlerloser Rechnung (Rechenmaschine) übereinstimmen. Dass und mit welcher Genauigkeit  $d_1$  und  $d_2$ , sowie die verschiedenen  $\lambda$ -Werte miteinander übereinstimmen, ist aus dem Zahlenbeispiel zu ersehen, welches weiter oben für den Gültigkeitsbereich der  $n$ -R-Gleichung gebracht wurde und welches diese Übereinstimmung für den ganzen Bereich von  $n = 1$  bis  $n = 9$  erkennen lässt.

Schliesslich ist es für den Fall, dass mit  $n = 2,0$  gerechnet wurde, noch möglich, die Zusammensetzung des Endgases rückwärts auszurechnen mittels der in der Formelsammlung für  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$  angegebenen Formeln.

### 3. Benutzung von Vordrucken.

Bei der praktischen Durchführung des Rechnungsganges hat sich die Benutzung von Vordrucken als vorteilhaft erwiesen. Ein derartiger Vordruck ist beigelegt. Ferner ist der Abdruck einer kleinen Formelsammlung beigelegt, in welcher nur die für den praktischen Gebrauch benötigten Formeln zusammengestellt sind.

Unter Benutzung dieser Vordrucke können, wie die Erfahrung gezeigt hat, fachlich nicht vorgebildete Hilfskräfte nach kurzer Schulung die vier Kennzahlen aus Gasanalysen jeweils in rund fünf Minuten zuverlässig ausrechnen.

### B. Voransberechnung des Syntheseverlaufs.

Auch ohne dass auf Einzelheiten eingegangen wird, dürfte es ohne weiteres einleuchten, dass die Benutzung der abgeleiteten Formeln bei der Voransberechnung eines Syntheseverlaufs, wie z.B. bei der Planung von Neuanlagen, wesentliche Vereinfachungen bringen kann. Da aber hier keine bestimmte Aufgabenstellung vorliegt, so muss dieser Hinweis genügen.

In einem beigelegten Schaubild sind die Beziehungen zwischen den vier Kennzahlen graphisch zusammengestellt, für den einfachen Fall  $n = 2,0$ . Hieraus ist es möglich, jeweils die vierte der Zahlen so gleich abzulesen, wenn die drei anderen gegeben sind.

### C. Einheitliche Anwendung von Abkürzungen und Kennzahlen.

Trotz der eingehenden Bearbeitung, welche die Kohlenoxydhydrierung seit Jahrzehnten gefunden hat, und trotz des umfangreichen Erfahrungsaustausches hierüber zwischen zahlreichen Stellen sind bis heute hinsichtlich der für die Gasanarbeitung durchzuführenden Rechnungen weder die Begriffsbestimmungen noch die Abkürzungen noch die Kennzahlen einheitlich vereinbart. Es wäre aber im Hinblick auf die damit verbundenen Vorteile wünschenswert, wenn derartige Vereinbarungen getroffen würden, z.B. auf folgenden Gebieten:

1. Auswahl der Kennzahlen und genaue Begriffsbestimmung derselben,
2. Festlegen der anzuwendenden Abkürzungen,
3. Austausch von Erfahrungen über die zuverlässigsten Werte für  $n$  und  $B$ , sowie Vereinbarung von Mittelwerten dafür,
4. Austausch von Erfahrungen über die Einbeziehung der sauerstoffhaltigen Produkte in die Ausbeute und Vereinbarung entsprechender Arbeitsmethoden und Rechnungsgänge,
5. Aufstellung allgemein gültiger Regeln über den Fehlerausgleich.

~~Die Ableitung der Formeln und die Anarbeitung der Vordrucke erfolgte unter Mitarbeit von Eugen Jacob.~~

RCH  
776

Kleine Formelsammlung

für die Auswertung von Gasanalysen bei der Kohlenoxydhydratierung.

$$R_1, R_2 \text{ durch Messung; } R_3, R_4 = \frac{N_2}{H_2}$$

$$R_5 = \frac{2CO + 3CO_2 - (H_2 + CH_4)}{2CO' + 3CO_2 - (H_2 + CH_4 \cdot E)}$$

$$p = CO_2 + CO + CH_4$$

$$p' = CO_2' + CO' + CH_4 \cdot E$$

$$q = 2[(2CO_2 + CO) - (H_2 + 2CH_4)]$$

$$q' = 2[(2CO_2' + CO') - (H_2' + 2CH_4 \cdot E)]$$

$$R_6, R_7 = \frac{p \cdot n + q}{p' \cdot n + q'}, \quad n = \frac{q' \cdot R - q}{p' \cdot R - p}$$

$$a = CO - R \cdot CO', \quad c = R \cdot CH_4 \cdot E - CH_4$$

$$b = H_2 - R \cdot H_2', \quad d_1 = R \cdot CO_2' - CO_2$$

$$d_2 = \frac{E(b - c) + 2(a - b) + 4c}{n + 4}$$

c

1,0 - 1,05

1,05 - 1,15

über 1,15

E

1,0

0,9

0,85

$$v = \frac{a + b}{y} \cdot 10^2 \quad x = \frac{b}{a}$$

$$xv = \frac{4c}{a} + b \cdot 10^2$$

$$d_7 = 0,893 [5a + b - 4(2c + d)]$$

$$x = 2 \cdot \frac{(b + 2d) - (a + 2c)}{a - (c + d)}$$

37,7.  
44

RCH

776

## Kleine Formelsammlung

für die Auswertung von Gasanalysen bei der Kohlenoxydhydrirung.

$$R_1, R_2 \text{ durch Messung; } R_3, R_4 = \frac{N_2}{N_2}$$

$$R_5 = \frac{2CO + 3CO_2 - (H_2 + CH_4)}{2CO + 3CO_2 - (H_2 + CH_4) \cdot \xi}$$

$$P = CO_2 + CO + CH_4$$

$$P' = CO_2 + CO + CH_4 \cdot \xi$$

$$q = -2[(2CO_2 + CO) - (H_2 + 2CH_4)]$$

$$q' = -2[(2CO_2 + CO) - (H_2 + 2CH_4) \cdot \xi]$$

$$P_6, P_7 = \frac{p \cdot n + q}{p' \cdot n + q'} \quad n = \frac{q' \cdot R - q}{p - p' \cdot R}$$

$$a = CO - R \cdot CO' \quad c = R \cdot CH_4 \cdot \xi - CH_4$$

$$b = H_2 - R \cdot H_2' \quad d_1 = R \cdot CO_2 - CO_2$$

$$d_2 = \frac{n(a - c) + 2(a - b)}{n + 4} + 4c$$

Z

1,0 - 1,05

1,05 - 1,15

über 1,15

R

1,0

0,9

0,85

$$U = \frac{a + b}{j} \cdot 10^2 \quad X = \frac{b}{a}$$

$$M_V = \frac{4c}{a + b} \cdot 10^2$$

$$A_7 = 0,893 [5a + b - 4(2c + d)]$$

$$n = 2 \cdot \frac{(b + 2d) \cdot a - (a + 2c) \cdot c}{(c + d)}$$

27,7.  
44

000514

000515

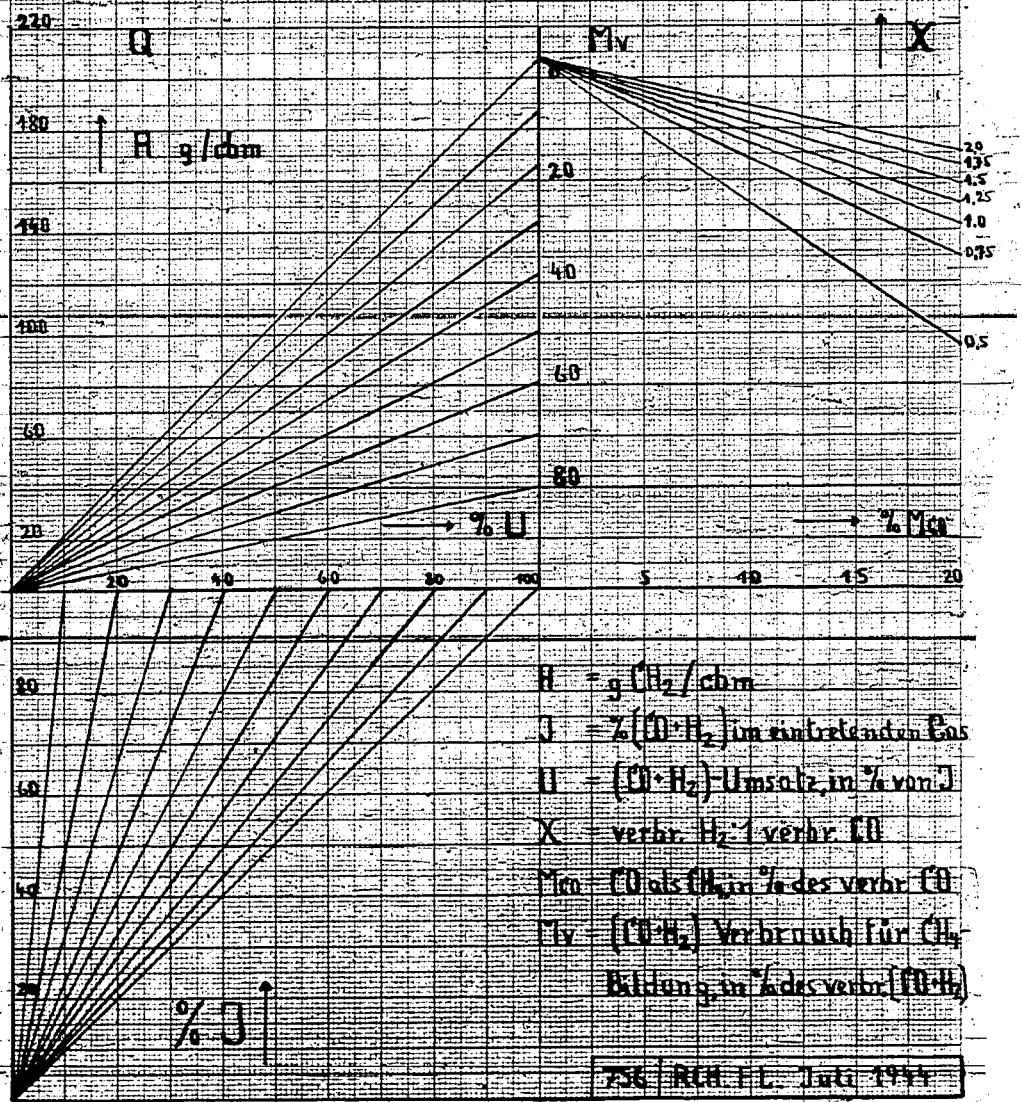
Prüfung der Unterlagen zur Auswertung der Reichsanteversuche durch  
Gegenüberstellung der n- und R-Werte.

Auswertung Nr.	Ges.	1	2	3	4	5	6b	7	8
<b>Werk: RCH</b>									
R <sub>2</sub>	0,670	0,698	0,668	0,661	0,686	0,666	0,707	0,720	
R <sub>3</sub>	-	0,687	0,637	0,517	0,565	0,627	0,675	-	
R <sub>6</sub>	0,697	0,708	0,697	0,672	0,707	0,682	0,728	0,748	
<b>n<sub>m</sub> von Brabag</b>	2,37	2,33	2,375	2,375	2,375	2,37	2,365	2,365	
<b>n<sub>m</sub> aus R<sub>2</sub></b>	2,17	2,20	2,22	2,26	2,24	2,25	2,14	2,01	
<b>Werk: Lurgi</b>									
R <sub>2</sub>	0,609	0,628	0,594	0,605	0,605	0,591	0,609		
R <sub>3</sub>	0,537	0,568	0,587	0,550	0,515	0,490	0,614		
R <sub>6</sub>	0,620	0,635	0,605	0,620	0,625	0,615	0,627		
<b>n<sub>m</sub> von Brabag</b>	2,14	2,08	2,08	2,08	2,22	2,36	2,36		
<b>n<sub>m</sub> aus R<sub>2</sub></b>	2,23	2,08	2,08	2,08	2,13	2,28	2,27		
<b>Werk: Rhpr.</b>									
R <sub>2</sub>	0,608	0,588	0,598	0,603	0,611	0,622	0,623	0,634	0,640
R <sub>3</sub>	0,566	0,558	0,528	0,588	0,530	0,566	0,488	0,695	0,583
R <sub>6</sub>	0,622	0,598	0,615	0,625	0,630	0,640	0,638	0,653	0,655
<b>n<sub>m</sub> von Brabag</b>	2,41	2,36	2,38	2,40	2,42	2,43	2,45	2,45	2,47
<b>n<sub>m</sub> aus R<sub>2</sub></b>	2,35	2,29	2,31	2,33	2,32	2,39	2,38	2,38	2,43
<b>Auswertung Nr.</b>	<b>Ges.</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	
<b>Werk: Brabag</b>									
R <sub>2</sub>	0,636	0,655	0,619	0,623	0,628		0,640		
R <sub>3</sub>	-	0,708	0,549	0,662	0,595		0,610		
R <sub>6</sub>	0,647	0,662	0,518	0,638	0,642		0,660		
<b>n<sub>m</sub> von Brabag</b>	2,19	2,16	2,16	2,19	2,23		2,20		
<b>n<sub>m</sub> aus R<sub>2</sub></b>	2,13	2,15	3,77	2,12	2,05		2,15		
<b>Werk: KWI</b>									
R <sub>2</sub>	0,575	0,580	0,570	0,567	0,570	0,570	0,602	0,700	
R <sub>3</sub>	-	-	0,662	0,550	0,538	0,623	0,540	0,630	
R <sub>6</sub>	0,589	0,597	0,590	0,588	0,591	0,588	0,632	0,730	
<b>n<sub>m</sub> von Brabag</b>	2,41	2,38	2,38	2,38	2,41	2,43	2,46	2,46	
<b>n<sub>m</sub> aus R<sub>2</sub></b>	2,39	2,28	2,27	2,29	2,29	2,37	2,38	2,36	

000516

Graphische Ermittlung der Kennzahlen  
 (Für  $n = 2.0$ )

$I = Q \cdot 208 \left( 1 - \frac{1}{1.45} \right) \cdot 10^6$  ;  $II = Q \cdot 208 (400 - M_v) \cdot 10^6$



- H = g  $H_2$  / cbm
- J = %  $(CO + H_2)$  im eintretenden Gas
- U =  $(CO + H_2)$ -Umsatz, in % von J
- X = verbr.  $H_2$  : verbr. CO
- M<sub>co</sub> = CO als  $CH_4$  in % des verbr. CO
- M<sub>v</sub> =  $(CO + H_2)$  Verbrauch für  $CH_4$  Bildung, in % des verbr.  $(CO + H_2)$



Zeichenerklärung für die Berechnung der Gasverarbeitung bei derKohlenoxydhydrierung.I. Raummengen. $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{N}_2$ 

%Gehalt der betreffenden Gasarten im eintretenden Synthesegas

 $\text{CO}_2', \text{CO}', \text{H}_2', \text{CH}_4', \text{N}_2'$ 

%Gehalt d. betr. Gasarten im austretenden Gas

 $J, J'$  %Gehalt an  $(\text{CO} + \text{H}_2)$  im ein- bzw. austretenden Gas $J_X$  Anteil  $(\text{CO} + \text{H}_2)$  im Sy-Gas, welcher bei gegebenem X vollständig verbraucht werden könnte, in % des Synthesegases $p$   $(\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4)$  $p'$   $(\text{CO}_2' + \text{CO}' + \text{CH}_4')$  $q$   $2(2\text{CO}_2 + \text{CO}) - (\text{H}_2 + 2\text{CH}_4)$  $q'$   $2(2\text{CO}_2' + \text{CO}') - (\text{H}_2' + 2\text{CH}_4')$  $R$  Restvolumen des austretenden Reaktionsgases aus einem Raumteil Synthesegas $R_1$  gemessenes Restvolumen $R_2$  Restvolumen gemessen und auf Normalzustand umgerechnet $R_3$  " aus  $\text{N}_2$  und  $\text{N}_2'$  berechnet $R_4$  " aus Stickstoff-Feinbestimmung berechnet $R_5$  " berechnet aus den Daten der Gasanalyse für  $n = 2,0$  $R_6$  " berechnet aus den Daten der Gasanalyse mit dem aus der Produktenanalyse gefundenen Wert für  $n$  $R_7$  " berechnet aus den Daten der Gasanalyse mit einem angenommenen Wert für  $n$  $a$  verbrauchtes Kohlenoxyd $b$  verbrauchter Wasserstoff $c$  gebildetes Methan $c^*$  gebildete höhere Kohlenwasserstoffe, ohne Methan $c_m$  insgesamt gebildete Kohlenwasserstoffe, einschl. Methan $d$  gebildetes Kohlendioxyd $e$  gebildetes Wasser $d_1, e_1$  Volumen des als solches gefundenen Kohlendioxyds, bzw. Wassers $d_2, e_2$  Volumen des für reine Kohlenwasserstoffbildung berechneten Kohlendioxyds, bzw. Wasserdampfes $\delta$  Zeichen für chemisch oder physikalisch gebundene oder entbundene Anteile eines Stoffes $d^*$  entbundenes oder gebundenes Kohlendioxyd $a, b, c, d, e$ : verbrauchte bzw. gebildetes Raumteile der betreffenden Gasarten aus einem Raumteil eingetretenen Sy-Gases, bzw. beim Rechnen mit den Zahlenwerten aus der Gasanalyse aus 100 Raumteilen eingetretenen Sy-Gases $R$  während der Messperiode eintretenden Sy-Gas in cbm, auf Normalzustand umgerechnet

II. Kennzahlen.

- U (CO + H<sub>2</sub>)-Umsatz, in % von J
- U<sub>CO</sub> CO-Umsatz in % von CO
- M<sub>v</sub> (CO + H<sub>2</sub>)-Verbrauch für CH<sub>4</sub>-Bildung, in % des verbr. (CO + H<sub>2</sub>)
- M<sub>CO</sub> CO als CH<sub>4</sub>, in % des verbr. CO
- X verbrauchter Wasserstoff: einem Teil verbrauchten Kohlenoxyds
- A Ausbeute in Gramm je cbm Sy-Gas
  - A<sub>1</sub> - A<sub>9</sub> auf verschiedene Weisen berechnete Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen CH<sub>n</sub>, ohne Methan und ohne sauerstoffhaltigen Produkte
  - A<sub>10</sub> Ausbeute einschl. sauerstoffhaltiger Produkte, ohne Methan, berechnet aus den experimentell erhaltenen Mengen
  - A<sub>11</sub> Ausbeute einschl. sauerstoffhaltiger Produkte, berechnet aus A<sub>1</sub> - A<sub>9</sub> zuzüglich der sauerstoffhaltigen Gruppen
  - A<sub>max90</sub> maximal erreichbare theoretische Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen ohne Methan bei gegebenem X und M<sub>v</sub> und bei 90% (CO + H<sub>2</sub>)-Umsatz
  - A<sub>m</sub> wie vor, jedoch einschl. Methan

III. Unbenannte Zahlen (Faktoren).

- n Mittelwerte für das Atomverhältnis Wasserstoff : Kohlenstoff
  - n für die insgesamt gebildeten höheren Kohlenwasserstoffe ohne Methan, für c<sup>+</sup>
  - n<sub>m</sub> für die insgesamt gebildeten Kohlenwasserstoffe einschl. Methan, für c<sub>m</sub>
  - n<sub>p</sub> für die gesättigten Paraffinkohlenwasserstoffe
  - n<sub>e</sub> für den CH-Anteil aus (Ester - 2 Mol Wasser)
  - n<sub>ald</sub> für den CH-Anteil aus (Aldehyd - 1 Mol Wasser)
  - n<sub>s</sub> für den CH-Anteil aus (Säure - 2 Mol Wasser)
- CZ mittlere C-Zahl einer in einem Siedebereich übergelenden Kohlenwasserstoff-Fraktion
- Z die für CH<sub>4</sub> bei der Gasanalyse gefundene mittlere C-Zahl
- s mittlere C-Zahl der in CH<sub>4</sub> ausser Reinstmethan enthaltenen Kohlenwasserstoffe
- B Faktor für Reinstmethan in CH<sub>4</sub>
- h Faktor zur Umrechnung der Ausbeute in Gramm aus Rannteilen CH<sub>n</sub>
- k Faktoren zur Berechnung von z aus den Produkte, Indices wie bei n

IV. Abkürzungen für die Auswertung von Analysen der flüssigen  
Produkte.

- G Gesamtgewicht der entstandenen Produkte, ohne Methan
- ~~g~~ ~~Gewicht der im Siedebereich einer C-Zahl übergangenden Fraktion~~
- (Olef) Olefinmenge einer Fraktion in Gramm
- (Par) Menge der Paraffinkohlenwasserstoffe einer Fraktion in Gramm
- (CH) Menge des CH-Anteiles in sauerstoffhaltigen Verbindungen einer Fraktion in Gramm, Indices und Berechnung wie bei n
- OH.Z, EZ, NZ, CO.Z : Daten aus der Bestimmung der chemischen Gruppen für Alkohole, Ester, Säuren und Aldehyde
- W<sup>n</sup> Gewicht des in einer Fraktion g enthaltenen chemisch gebundenen Wassers, Indices wie bei n
- Menge des in den sauerstoffhaltigen Verbindungen insgesamt enthaltenen chemisch gebundenen Wassers je cbm Synthesegas.

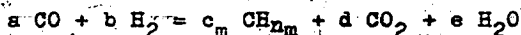
000520

Formelsammlung zur Berechnung der Gasverarbeitung bei der  
Kohlenoxydhydrirung.

I. Allgemein gültige Gleichungen (für beliebiges n).

A. Die stöchiometrischen Grundbeziehungen.

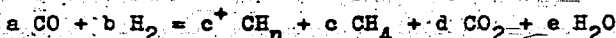
1. Die erste stöchiometrische Grundgleichung:



Lösungen für die erste Grundgleichung:

$$c_m = \frac{2(a+b)}{n_m+4} \quad d = \frac{(n_m+2)a-2b}{n_m+4} \quad e = \frac{4b-n_m a}{n_m+4}$$

2. Die zweite stöchiometrische Grundgleichung:



Lösungen für die zweite Grundgleichung:

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

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

$$d_2 = \frac{n(a-c)+2(a-b)+4c}{n+4} \quad e = \frac{n(2c-a)+4b-8c}{n+4}$$

B. Die Zwischenwerte:

$$a = \text{CO} - R \cdot \text{CO}'$$

$$c = R \cdot \text{CH}_4' - \text{CH}_4$$

$$b = \text{H}_2 - R \cdot \text{H}_2'$$

$$d_1 = R \cdot \text{CO}_2' - \text{CO}_2$$

$$a+b = J - R \cdot J' = J \cdot U \cdot 10^{-2}$$

C. Berechnung von n und R.

$$1. R_3 = \frac{N_2}{N_2'}$$

2. Die n-R-Gleichungen für die erste stöch. Grundgleichung:

$$P_m = \text{CO}_2 + \text{CO}$$

$$q_m = 2(2\text{CO}_2 + \text{CO} - \text{H}_2)$$

$$P'_m = \text{CO}_2' + \text{CO}'$$

$$q'_m = 2(2\text{CO}_2' + \text{CO}' - \text{H}_2')$$

$$n = \frac{q'_m \cdot R - q_m}{P_m - P'_m \cdot R}$$

$$R = \frac{q_m + P_m \cdot n}{q'_m + P'_m \cdot n}$$

3. Die n-R-Gleichungen für die zweite stöch. Grundgleichung:

$$p = (\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}) \quad q = 2(2\text{CO}_2 + \text{CO}) - (\text{H}_2 + 2\text{CH}_4)$$

$$p' = (\text{CO}'_2 + \text{CH}'_4 + \text{CO}') \quad q' = 2(2\text{CO}'_2 + \text{CO}') - (\text{H}'_2 + 2\text{CH}'_4)$$

$$n = \frac{q' \cdot R - q}{p - p' \cdot R} \quad R_6 \text{ oder } R_7 = \frac{p \cdot n + q}{p' \cdot n + q'}$$

4. n aus den Zwischenwerten:

$$n = 2 \cdot \frac{(b + 2d) - (a + 2c)}{a - (c + d)}$$

5. Umrechnung von n in  $n_m$ :

$$n_m = \frac{c' \cdot n + 4c}{c' + c} = n + c \frac{4 - n}{a - d} = 2 \cdot \frac{(b + 2d) - a}{a - d}$$

## B. Berechnung der Kennzahlen:

1. Umsatz und Verbrauchsverhältnis:  $U = \frac{a+b}{z} \cdot 10^2 \quad X = \frac{b}{s}$

2. Methanbildung:

$$Mv = \frac{4c}{a+b} \cdot 10^2 \quad Mco = \frac{c}{a} \cdot 10^2 \quad Mv = Mco \cdot \frac{4}{1+X}$$

$$S = \frac{z-2}{z-1} \quad \text{für } z = Z+1 \text{ gilt } S = \frac{1}{Z}$$

## C. Berechnung der Ausbeuten:

1. Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen ohne Methan:

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

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

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

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

$$A_5 = h_1 (a+b) (100 - Mv) \cdot 10^{-2}$$

$$A_6 = h_1 (a+b) \left(1 - \frac{Mco}{25(1+X)}\right) \cdot 10^{-2}$$

$$A_7 = 0,893 (5a+b-4(2c+d))$$

## 2. Maximale theoretische Ausbeute:

$$\bar{J}_X = CO(1 + X), \text{ bei } H_2\text{-Überschuss über } H_2 \text{ in } \bar{J}_X$$

$$\bar{J}_X = H_2 \left( \frac{1 + X}{X} \right), \text{ bei CO-Überschuss über CO in } \bar{J}_X$$

$$A_{\max 90} = h_1 \cdot \bar{J}_X \cdot 90(100 - H_v) \cdot 10^{-4}$$

## 3. Kohlenwasserstoff-Ausbeute einschl. Methan:

$$A_{1m} = \frac{20(12 + n_m)}{22,4(4 + n_m)} (a + b) = h_1 (a + b)$$

$$A_{2m} = \frac{10(12 + n_m)}{22,4} (a - d) = h_2 (a - d)$$

$$A_{4m} = \frac{20(12 + n_m)}{22,4(2 + n_m)} (b + d) = h_4 (b + d)$$

~~$$A_{7m} = \frac{20}{22,4} (5a + b - 4d) = 0,893 (5a + b - 4d)$$~~

4. Zahlenwerte für den Faktor  $\bar{h}$ :

n oder $n_m$	$h_1$	$h_2$	$h_3$	$h_4$
2,0	2,083	6,250	6,250	3,125
2,05	2,074	6,272	6,433	3,097
2,10	2,064	6,295	6,649	3,071
2,15	2,054	6,316	6,829	3,044
2,20	2,045	6,339	7,044	3,019
2,25	2,036	6,361	7,270	2,994
2,30	2,027	6,383	7,511	2,969
2,35	2,018	6,406	7,765	2,946
2,40	2,009	6,428	8,036	2,922

## 5. Ausbeute an Gesamtprodukten (höherer Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Produkte ohne Methan):

$$A_{10} = \frac{G}{X} \quad A_{11} = A_1 (\text{oder } A_2 \text{ bis } A_7) + Y$$

## F. Prüfung der Kohlendioxydbildung.

$$d^* = d_1 - d_2, \text{ ber. mit } R_1, R_2, R_3 \text{ oder } R_4 \text{ und mit } n = 2,15 (\pm 0,15).$$

## II. Näherungsgleichungen für $n = 2,0$ .

### 1. Lösungen für die erste stöchiometrische Grundgleichung:

$$c_m = \frac{1}{3}(a + b) \quad d = \frac{1}{3}(2a - b) \quad e = \frac{1}{3}(2b - a)$$

### 2. Lösungen für die zweite stöchiometrische Grundgleichung:

$$c^+ = \frac{1}{3}(a + b - 4c) \quad d = \frac{1}{3}(2a - b + c) \quad e = \frac{1}{3}(2b - a - 2c)$$

### 3. Restvolumen:

$$R = \frac{2CO + 3CO_2 - (H_2 + CH_4)}{2CO + 3CO_2 - (H_2 + CH_4)}$$

$$R = \frac{100 - (4CO_2 + 3CO)}{100 - (4CO_2 + 3CO)}$$

$$R = \frac{300 - (CO + 4H_2 + 4CH_4)}{300 - (CO + 4H_2 + 4CH_4)}$$

### 4. Endgaszusammensetzung:

$$CO_2' = \frac{1}{R} \left( CO_2 + \frac{(4(2 - X) + \frac{Mv}{100}(1 + X)) \cdot (100 - 100R)}{36 - 4(4(2 - X) + \frac{Mv}{100}(1 + X))} \right)$$

$$CO' = \frac{1}{R} \left( CO - \frac{3(100 - 100R)}{(1 + 4X) - \frac{Mv}{100}(1 + X)} \right)$$

$$H_2' = \frac{1}{R} \left( H_2 - \frac{3X(100 - 100R)}{(1 + 4X) - \frac{Mv}{100}(1 + X)} \right)$$

$$CH_4' = \frac{1}{R} \left( CH_4 + \frac{3 \cdot \frac{Mv}{100}(1 + X)(100 - 100R)}{4(1 + 4X) - \frac{Mv}{100}(1 + X)} \right)$$

Oberhausen-Holtien

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 CH-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 Anskünfte anwenden könnte. Die Erfahrung hat gezeigt, dass eine Verständigung auf diesem Gebiet gewisse Schwierigkeiten bietet. Um daher die bisher bei den Reichsamtversuchen angewandte Rechenweise (RAKW) im Vergleich mit den inzwischen neu abgeleiteten Formeln besprechen zu können, wird im folgenden zunächst die RAKW 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 beigelegten Abhandlung erklärt. Darüber hinaus sind folgende Zeichen neu enthalten:

- o 1. als Mengenangabe: Bausteile 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 gültigen 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

$n^0_{CH}$  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.

1.  $100 - \text{Kontraktion} = \text{Restvolumen R.}$

2. Als Produkte aus Restvolumen und Prozentgehalt im Endgas werden die austretenden Mengen an Kohlenoxyd und Kohlendioxyd berechnet:

$R \cdot CO', \quad R \cdot CO_2'$

3. Die gebildeten, bzw. verbrauchten Mengen ergeben sich als Differenzen dieser Produkte gegen die eintretenden Mengen:

$a = CO - R \cdot CO', \quad d = R \cdot CO_2' - CO_2$

4. Die Raunteile verbrauchtes Kohlenoxyd abzüglich des gebildeten Kohlendioxyds geben die Raunteile gebildete Kohlenwasserstoffe  $CH_{n_m}^0$  (eins hl. Methan):  $c_m = a - d$ .

5. Zur Umrechnung der Raunteile CH in Gramm muss mit "Molekulargewicht : 22,4" multipliziert werden. Das Molekulargewicht von  $CH_{n_m}^0$  wird als Grundmolkonstante bezeichnet.

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

C. Die Idealgas-Ausbeute.

1. Wie unter B 1. bis B 3. beschrieben, werden Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Verbrauch ermittelt:

$a = CO - R \cdot CO', \quad b = H_2 - R \cdot H_2'$

2. Division ergibt das Verbrauchsverhältnis:  $X = \frac{b}{a}$ .

3. Man berechnet, wieviel des im eintretenden Gas enthaltenen ( $CO + H_2$  bei dem gegebenen Verbrauchsverhältnis und vollständigem Umsatz verbraucht werden könnte (Idealgas):

$J_X = CO(1 + X)$ , bei  $H_2$ -Überschuss über  $H_2$  in  $J_X$ .

4. 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 Stoffklasse fraktionsweise 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  $CH_{n^0}$  beträgt dann:
- $$A_1^0 = \text{Grenzausbeute} \cdot \text{Idealgasmenge} \cdot \text{CO-Umsatz,}$$
- $$= \text{Grenzausbeute} \cdot CO \left(1 + \frac{b}{a}\right) \cdot \frac{a}{CO}$$
- $$= \text{Grenzausbeute} \cdot (a + b).$$

#### D. Grenzausbeute und Grundmolkonstante.

Zur Klärung des Begriffes "Grenzausbeute" führen folgende Überlegungen. Diejenige Ausbeuteformel, welche die Grenzausbeute enthält, lautet:  $A_1^0 = \text{Grenzausbeute} \cdot (a + b)$ . Diese Ausbeute muss gleich sein der als  $A_1^0$  aus der dritten stöchiometrischen Grundgleichung erhaltenen Ausbeute (siehe Anlage). Daher gilt:

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

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

Bei reiner Kohlenwasserstoffbildung ist  $o$  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 Mol  $(CO + H_2)$  beträgt demnach:

für Äthanolbildung und Sauerstoffabsug	223 g $C_2H_6$ .
für Äthanbildung	192 g $C_2H_6$ .

Für Äthanol beträgt das H:C-Verhältnis bei Sauerstoffabsug  $n^0 = 3,0$ .

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:

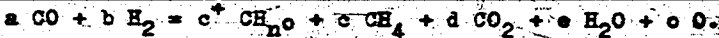
$$\text{Grenzausbeute} = \frac{(\text{CO} + \text{H}_2)\text{-Verbrauch für CH als Kohlenwasserstoff}}{(\text{CO} + \text{H}_2)\text{-Verbrauch für CH in O-haltigen Verb.}}$$

$$\text{Im Falle des Athanols: Grenzausbeute} = \frac{7}{6} h_1 = \frac{7}{6} \cdot 192 = 224 \text{ g.}$$

Die Grundmolkonstante ist gleich  $12 + n_m^0$ , für Athanol also  $12 + 3,0 = 15,0$ .

**E. Die stöchiometrischen Grundbeziehungen.**

Nach der RARW setzt sich die Gesamtausbeute zusammen aus dem als  $A_2^0$  oder  $A_1^0$  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  $oO$  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. Idealgasausbeute nach den gleichen Formeln erfolgen, welche sich aus der obigen stöchiometrischen Grundgleichung für  $A_2^0$  bzw.  $A_1^0$  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:

$$A_2^0 = \frac{12 + n_m^0}{22,4} (a - d)$$

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

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

III. stöch. Grundgleichung:

$$A_2^0 = \frac{12 + n_m^0}{22,4} (a - d) = h_2 (a - d).$$

$$A_1^0 = h_1 (a + b + o).$$

F. Die Analysenkontraktion.

Bei der RARW pflegen die als  $A_0^0$  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:

$$A_0^0 = \frac{\text{Grundmolkonstante} (a - d)}{22,4} \quad A_1^0 = \text{Grenzausbeute} (a + b)$$

enthalten mittelbar den Wert n bzw.  $n_m^0$ , sowie verständlicherweise den gleichen 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 Gasanalysepaar 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  $A_7$ ) 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 Gasanalysepaar bei gegebenem n das zugehörige Restvolumen ( $R_6, R_7$ ) und damit die Analysenkontraktion zu berechnen. Es ist also:

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

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

Bei der RARW hat man sich dafür entschieden, bei der rechnerisch notwendigem 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  $\text{AcO}$  und mittels der Grenzausbeute auch als  $\text{Al}$  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  $\text{CO}$ , so dass man mit ihnen nicht rechnen kann, wenn nicht aus der Analyse der gebildeten Produkte der Sauerstoffgehalt derselben bekannt ist.

Dem 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.

CH-Anteil aus den sauerstoffhaltigen Produkten, erhalten durch Abzug von		
	Wasser	Sauerstoff
<b>Ausbeute:</b>		
CH-Anteil	$A = \dots \text{ g } C_2H_4$	$A^o = \dots \text{ g } C_2H_6$
O-Anteil	$Y = \dots \text{ g Wasser}$	$\dots \text{ g O}$
Gesamt-Ausbeute	$A_{TT} = (A + Y) \text{ g } C_2H_6O$	$\dots \text{ g } C_2H_6O$
<b>H:C-Verhältnis, ber. für die gebildeten Kohlenwasserstoffe:</b>		
Ohne Methan	$n = 2,0$	$n^o = 3,0$
einschl. Methan	$\frac{n}{m}$	$\frac{n^o}{m}$
<b>Grundmolkonstante</b>	$12 + n = 14$	$12 + n^o = 15$
<b>Grenzausbeute</b>	$h_1 = \frac{2(12 + n)}{22,4(n + 4)}$ $= 208,3 \text{ g } C_2H_4$	$\frac{a + b + o}{a + b} \cdot h_1$ $= \frac{a + b + o}{a + b} \cdot \frac{2(12 + n^o)}{22,4(n^o + 4)}$ $= \frac{7}{6} \cdot 192 = 223 \text{ g } C_2H_6$

**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 Produktanalyse 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:

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

statt richtig:

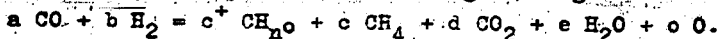
Ausbeute ohne Methan = Grenzausbeute  $(a + b - 4c)$ .

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:

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

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

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

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:

$$n^0 = \frac{n^0}{1} \quad \text{und} \quad c = \text{Null.}$$