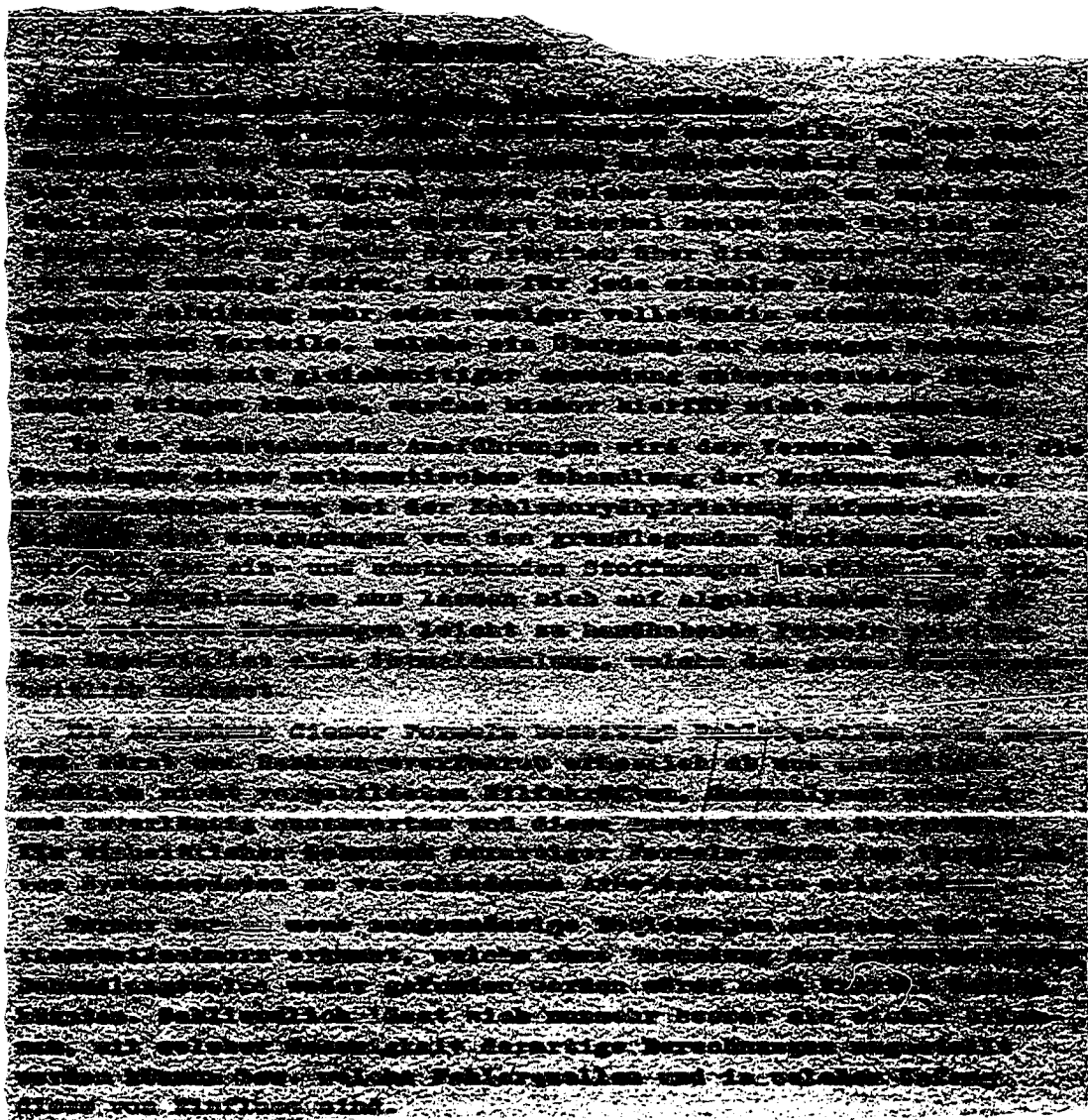




<b>Dritter Teil: Analyse des Sapprets von 1894</b>	
<b>Methoden und der gesamte Verlauf</b>	
<b>Weg in der Analyse</b>	
A. Erfolge für die Bestimmung der Anwesenheit	28
B. Berechnung unzureichender Gruppen aus gemessenen	29
C. Chemische Untersuchung der soliden Produkte	
1. Verbrennung	29
2. Nitratfärbung und chemische Analyse	30
<b>Vierter Teil: Anwendung der analytischen Verfahren</b>	
A. Auswertung von Analysen und Synthesen	
1. Allgemeiner Gang der Rechnung	33
2. Prüfung der Ergebnisse	34
a. Prüfung der Unterlagen	34
b. Prüfung der Elementarbildung	35
c. Aufklärung	37
d. Prüfung der Rechenfehler	37
3. Darstellung von Formeln	38
B. Herleitung des Syntheseverlaufs	38
C. Kritische Anwendung von Ablesungen und Zählungen	39
<b>Schluss</b>	
<b>Ergebnisse</b>	
<b>Verweise</b>	





Die wichtigsten Bestimmungen des ...  
...  
...

...  
...  
...

...  
...  
...

...  
...  
...

...  
...  
...

...  
...  
...

...  
...  
...

Wenn aber, wie es im Einzelanalysieren der Fall ist, festgestellt wird, daß ein gewisses und stark veredeltes Material gebildet wird, so bietet die Anwesenheit des Kohlenstoffdioxids keine Vorteile an, sondern nur Nachteile. Diese werden die Verhältnisse, unter denen die Kohlenstoffdioxid, welches in gewöhnlicher Weise als Nebenprodukt der Gärung entsteht, durch die Verwendung von Kohlenstoffdioxid, welches durch die Gärung entsteht, ersetzt werden kann. Die Kohlenstoffdioxid, welches durch die Gärung entsteht, ist durch die Verwendung von Kohlenstoffdioxid, welches durch die Gärung entsteht, ersetzt werden kann. Die Kohlenstoffdioxid, welches durch die Gärung entsteht, ist durch die Verwendung von Kohlenstoffdioxid, welches durch die Gärung entsteht, ersetzt werden kann.

Wenn man in folgenden von Ursubstanz die Rede ist, so ist es stets zweckmäßig, nur für  $(CO + H_2)$  Gas zu sprechen, während man für die Werte für den  $CO$ -Gehalt, wenn man sich auf die Werte für den  $H_2$ -Gehalt, dann ist es zweckmäßiger, nur die Werte für den  $CO$ -Gehalt zu angeben. Die Werte für den  $H_2$ -Gehalt sind in der Regel durch die Werte für den  $CO$ -Gehalt zu ersetzen. Die Werte für den  $H_2$ -Gehalt sind in der Regel durch die Werte für den  $CO$ -Gehalt zu ersetzen. Die Werte für den  $H_2$ -Gehalt sind in der Regel durch die Werte für den  $CO$ -Gehalt zu ersetzen.

Das Gas Gemisch wie für den Gase gilt auch für die Gasebildung. In folgenden wird die Bestimmung ausschließlich durch den Wert eintretenden  $(CO + H_2)$  Verbrauch angegeben, während die Werte für die Werte sind von den verschiedenen Systemen mit Kohlenstoffdioxid immer unmittelbar vergleichbar, die der Werte gegen nicht.

### 3- Zeichenklärung.

Es hat sich herausgestellt, dass die Anzahl der benötigten Zeichen für eine schriftliche Auswahl unter den zu verwendenden Zeichen getroffen werden muss, um mit dem Schreibapparat der normalen Schreibmaschine auszukommen. Insgesamt muss es sich nicht weniger als zwei hundert verschiedene Zeichen handeln.

Die Teil der Zeichnungen, welche aus bereits im Gebrauch befindlichen übernommen werden, der größere Teil jedoch nicht mit der Anzahl der verwendeten Zeichen wurde nach folgendem Schema verfahren:

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

Über die Bedeutung der...  
a) ...  
b) ...  
c) ...  
d) ...  
e) ...  
f) ...  
g) ...  
h) ...  
i) ...  
j) ...  
k) ...  
l) ...  
m) ...  
n) ...  
o) ...  
p) ...  
q) ...  
r) ...  
s) ...  
t) ...  
u) ...  
v) ...  
w) ...  
x) ...  
y) ...  
z) ...  
aa) ...  
bb) ...  
cc) ...  
dd) ...  
ee) ...  
ff) ...  
gg) ...  
hh) ...  
ii) ...  
jj) ...  
kk) ...  
ll) ...  
mm) ...  
nn) ...  
oo) ...  
pp) ...  
qq) ...  
rr) ...  
ss) ...  
tt) ...  
uu) ...  
vv) ...  
ww) ...  
xx) ...  
yy) ...  
zz) ...

Die Verfahren des vorstehenden Abschnittes sind aufgeschrittenen Fällen zahlreiche  
Anwendungen möglich sind. es gibt es viele Möglichkeiten, die bei  
den verschiedenen, diese verschiedenen Ansätze lassen sich aber  
nicht immer ohne weiteres anwenden. Die meisten von ihnen sind  
für die Lösung der Aufgabenstellung nicht geeignet. Die meisten  
von ihnen sind für die Lösung der Aufgabenstellung nicht geeignet.  
Die meisten von ihnen sind für die Lösung der Aufgabenstellung nicht geeignet.  
Die meisten von ihnen sind für die Lösung der Aufgabenstellung nicht geeignet.

Zweiter Teil

Die drei Voraussetzungen für die Lösung der Aufgabenstellung sind:

1. Die drei Voraussetzungen für die Lösung der Aufgabenstellung sind:

Wenn man die gesamtphysikalischen Voraussetzungen, welche über kontinuierlich  
durchgeführte katalytische Hydrolysen des Kohlenhydrats irgend  
wann über irgendwelchen derartigen Stoffwechselvorgang festgestellt werden,  
auf die letzten Indes zu Grunde liegenden Annahmen zurückführt, so  
lassen sich drei Voraussetzungen erkennen, welche stets als gegeben  
angenommen werden:

Erste Voraussetzung (für alle Reaktionsbedingungen):

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

Zweite Voraussetzung (für jeden Stoffwechselvorgang):

"Bei unidirektionalen Stoffen, welche vorhanden bzw. gebildet werden,  
ist die in ein bzw. ausgetretenen bzw. gebildeten Menge gleich  
der Summe aus der vorhandenen bzw. gebildeten Menge — und  
nicht negativen Anteil."

Dritte Voraussetzung (für Gleichgewichtszustand):

"Die Menge der in eintrtretenden bzw. gebildeten Stoffe  
wird durch die Umkehrung nicht vergrößert noch verringert."

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



2. Chemische Annahmen der drei Versuchsaufgaben:

1. Die drei stochiometrischen Grundgleichungen der drei Aufgaben:

Die drei stochiometrischen Grundgleichungen der drei Aufgaben sind die folgenden:  $a \cdot C + b \cdot H_2 + c \cdot O_2 = d \cdot CO_2 + e \cdot H_2O + f \cdot H_2$ . Die Koeffizienten a, b, c, d, e, f sind die stochiometrischen Koeffizienten der drei Reaktionspartner. Die drei Grundgleichungen sind die folgenden:  $a \cdot C + b \cdot H_2 + c \cdot O_2 = d \cdot CO_2 + e \cdot H_2O + f \cdot H_2$ . Die Koeffizienten a, b, c, d, e, f sind die stochiometrischen Koeffizienten der drei Reaktionspartner.

$$a \cdot C + b \cdot H_2 + c \cdot O_2 = d \cdot CO_2 + e \cdot H_2O + f \cdot H_2$$

Die drei Grundgleichungen sind die folgenden:  $a \cdot C + b \cdot H_2 + c \cdot O_2 = d \cdot CO_2 + e \cdot H_2O + f \cdot H_2$ . Die Koeffizienten a, b, c, d, e, f sind die stochiometrischen Koeffizienten der drei Reaktionspartner. Die drei Grundgleichungen sind die folgenden:  $a \cdot C + b \cdot H_2 + c \cdot O_2 = d \cdot CO_2 + e \cdot H_2O + f \cdot H_2$ . Die Koeffizienten a, b, c, d, e, f sind die stochiometrischen Koeffizienten der drei Reaktionspartner.

Die drei Grundgleichungen sind die folgenden:  $a \cdot C + b \cdot H_2 + c \cdot O_2 = d \cdot CO_2 + e \cdot H_2O + f \cdot H_2$ . Die Koeffizienten a, b, c, d, e, f sind die stochiometrischen Koeffizienten der drei Reaktionspartner. Die drei Grundgleichungen sind die folgenden:  $a \cdot C + b \cdot H_2 + c \cdot O_2 = d \cdot CO_2 + e \cdot H_2O + f \cdot H_2$ . Die Koeffizienten a, b, c, d, e, f sind die stochiometrischen Koeffizienten der drei Reaktionspartner.

Stoffgleichung für Kohlenstoff:  $a = d + f$

Stoffgleichung für Wasserstoff:  $2b = 2e + 2f$

Stoffgleichung für Sauerstoff:  $2c = 2d + e + 2f$

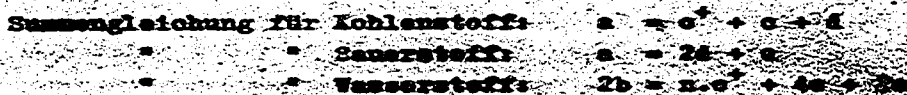
Die drei Grundgleichungen sind die folgenden:  $a \cdot C + b \cdot H_2 + c \cdot O_2 = d \cdot CO_2 + e \cdot H_2O + f \cdot H_2$ . Die Koeffizienten a, b, c, d, e, f sind die stochiometrischen Koeffizienten der drei Reaktionspartner. Die drei Grundgleichungen sind die folgenden:  $a \cdot C + b \cdot H_2 + c \cdot O_2 = d \cdot CO_2 + e \cdot H_2O + f \cdot H_2$ . Die Koeffizienten a, b, c, d, e, f sind die stochiometrischen Koeffizienten der drei Reaktionspartner.

Die drei Grundgleichungen sind die folgenden:  $a \cdot C + b \cdot H_2 + c \cdot O_2 = d \cdot CO_2 + e \cdot H_2O + f \cdot H_2$ . Die Koeffizienten a, b, c, d, e, f sind die stochiometrischen Koeffizienten der drei Reaktionspartner. Die drei Grundgleichungen sind die folgenden:  $a \cdot C + b \cdot H_2 + c \cdot O_2 = d \cdot CO_2 + e \cdot H_2O + f \cdot H_2$ . Die Koeffizienten a, b, c, d, e, f sind die stochiometrischen Koeffizienten der drei Reaktionspartner.



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 grossen 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 einstellbare 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 erhaltlichen Werten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$ , sowie von  $n$ . Damit bilden diese Gleichungen die Unterlage für alle Auswertberechnungen.

Ferner zeigt sich, dass immer  $n$  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 immer  $n$  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 verbrannt 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  $\text{CO} = \text{verbrauchtes} + \text{nicht umgesetztes CO.}$

Die Menge des nicht umgesetzten Kohlenoxyds ergibt sich aus der Analyse und der Menge des Restgases als  $R \cdot \text{CO}'$ . Somit folgt:

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

In gleicher Weise erhält man für die drei übrigen Zwischenwerte:

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

$$c = \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4$$

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

Wenn man die algebraische Auswertung der ersten Voraussetzung zu schematischen Beziehungen der vier Grössen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  untereinander und zu  $a$  führt, liefert die Auswertung der zweiten Voraussetzung Beziehungen der vier Zwischenwerte zu den Daten der Gasanalyse einerseits und dem Restvolumen andererseits. Es wird sich zeigen, dass, abgesehen von dem noch zu besprechenden aber nicht genügend zuverlässigen Stickstoffgehalt, hiemit alle Möglichkeiten erschöpft sind, — ausschliesslich aus gasanalytischen Daten zu grundsätzlichen Beziehungen zu kommen. Alle weiteren Berechnungen dieser Art gehen über auf die vorstehend aufgeführten, algebraischen Zusammenhänge der ersten und zweiten Voraussetzung zurück.

## 3. Berechnung des Restvolumen aus dem Stickstoffgehalt.

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

Sowohl im eintretenden wie im austretenden Gas verhält sich die Stickstoffmenge zur Gesamtmenge 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:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$$x = \frac{1}{2}$$

Die zweite Voraussetzung ist also dass es eine bestimmte  
 bestimmte Mischung. Diese bestimmte Mischung ist die  
 die, die sich aus dem Gemisch ergibt, wenn man  
 Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff  
 Gemisch besteht. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die  
 Analysewerte für Sauerstoff nicht das Ergebnis einer  
 Sauerstoffanalyse sind, sondern die Werte für Sauerstoff  
 Sauerstoff sind. Diese Werte sind die Werte für Sauerstoff  
 Sauerstoff die Gemische der beiden mit der  
 die beiden Gemischbestandteile. Ferner lassen sich  
 der leicht auf, wenn  $x$  aus den  $x$ -Werten von zwei Gemischen be-  
 rechnet wird, welche zeitlich oder aus anderen Gründen nicht genau  
 bestimmt wurden.

**4. Die n-R-Gleichung**

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

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

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

$$x = \frac{2(200_2 + 00) - (n_2 + 200_2) + n(00 + 00 + 00)}{2(200_2 + 00) - (n_2 + 200_2) + n(00 + 00 + 00)}$$

Es sei:

$$p = (00_2 + 00 + 00_2) \quad q = 2(200_2 + 00) - (n_2 + 200_2)$$

$$p' = (00_2 + 00 + 00_2) \quad q' = 2(200_2 + 00) - (n_2 + 200_2)$$

... so lässt sich zeigen, dass ...

$$x = \frac{1}{2} \left( \sqrt{b^2 - 4ac} + \frac{-b}{a} \right)$$

... die Lösung ...

$$x_1 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x_2 = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

... die Lösung ...

$$x_1 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

... folgt

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

5. Anwendung des Prinzips der Erhaltung der Masse bei der Berechnung der Zusammensetzung

Für die Berechnung der eigentlichen Zusammensetzung werden wir weiter unten in einzelnen zu ersehen ist die Schlusswerte für die Größen  $x, y, z$  und  $w$  benötigt. Diese werden also mittels der aus der chemischen Formel der Verbindung abgeleiteten vier Gleichungen für die Erhaltung der Masse, die Erhaltung der Ladung, die Erhaltung der Anzahl der Atome der verschiedenen Elemente und die Erhaltung der Anzahl der Protonen und Neutronen bestimmt. Diese vier Gleichungen sind:

Die ersten drei sind heute bekannt ist auch durch die chemische Formel  $x, y, z, w$  mittels der  $A, B, C, D$  Gleichung berechnen. Wenn man die  $A, B, C, D$  Werte kennt, so kann man  $x, y, z, w$  berechnen. Wenn aber weder  $A, B, C, D$  bekannt ist, so kann man nicht, es sei denn, man weiß, wieviel die jetzt ermittelte ist, seine Möglichkeit, diese beiden Größen geschätzten aus anderen Methoden, oder man durch stochastische Berechnung der ersten und zweiten Voraussetzung zu ermitteln. Hierzu bedarf es der Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Verbindung. Als solche kann die Kenntnis von  $x, y, z, w$  zur Analyse der gebildeten Produkte dienen, die weiter unten näher eingeführt werden wird. Setzt man die

Werte von  $x, y, z, w$  ein, überprüfe die richtige Werte für  $x, y, z, w$  die  $A, B, C, D$  Gleichung als so erhält man auf diese Weise brauchbare Werte für  $x, y, z, w$ , und zwar unter ausschließlicher Verwendung geschätzter Werte und unter Einhaltung der ersten und der zweiten Voraussetzung. Letzteres besagt, dass die mit diesen Werten berechneten Zusammensetzungen sich für die Zusammensetzung der Verbindung eignen. Das ist bei Verwendung der ersten Voraussetzung (1., 2.) oder über Stoffe erhaltenen  $x, y, z, w$  (3., 4.) keineswegs immer der Fall. Man findet dann z.B., dass die

Kennzahlen  $CH_n$  als Bildung solcher Kohlenwasserstoffe gelten, deren  $n : C$ -Verhältnis einwillig mit den bisherigen aliphatischen Zusammensetzungen übereinstimmt, beispielsweise  $CH_{2n+2}$  oder  $CH_{2n}$ .

In dieser sicheren Beziehung der Kennzahlen auf die Bildung von Kohlenwasserstoffen von der genau bekannten mittleren Zusammensetzung  $CH_n$  liegt der entscheidende Vorteil der aus der  $n-R$ -Gleichung errechneten  $R$ -Werte.

Für weiteren Erläuterung des Verfalls der  $n-R$ -Gleichung sei noch folgendes erwähnt. Trägt man die Wertepaare für  $n$  und  $R$  aus verschiedenen Gesamtsynthesen graphisch aus, so erhält man Gesamtkurven, welche vom Nullpunkt ausgehen. Der Nachweisverlauf ist so, dass er im Anschein hat, als ob jeweils die Koordinaten des Kurvenausgangspunktes die an der betreffenden Gesamtsynthese gebrauchten  $n$  und  $R$ -Werte seien. Aber wenn durch Differenzieren nach der graphischen Tangente ein solcher Ausgangspunkt ermittelt, bzw. er solche nachvollziehbaren Punkte nicht gibt, wird auf folgende Weise verfahren.

Die unter Beachtung von  $n$  und  $R$  strebbaren Beziehungen der Kennzahlen und der Kennzahlen haben analytisch die Form einer Geraden oder fast einer Geraden. Das ist aber nur analytisch, 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 berechnet 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 stochiometrisch 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 Gesamtsynthesepaar von einem einströmenden 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 beigefügten Zahlenbeispiel über den Gültigkeitsbereich der n-R-Gleichung sind weitere Einzelheiten zu ersehen. Aus dem in diesem Beispiel als ein tretendes 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/cbm, 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/cbm, 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/cbm, falls ausser Methan nur Ethan ( $\text{CH}_3$ ) 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/cbm gebildet würden.
5. bei einem Restvolumen von 81,5% und einer Ausbeute von 37,6 g/cbm, falls ausser Methan nur Kohlenwasserstoffe von der hypothetischen Zusammensetzung  $\text{CH}_3$  gebildet würden.



Effizienzbereich der A-R-Gleichung für ein Gasmischpaar

V-Gasmischpaar	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Anteil	6,0	19,1	29,0	0,70
Anteil	19,0	1,8	41,8	7,8

Die A-R-Gleichung

$$P = 44,3 \quad Q = 49,5 \quad R = 6,5 \quad T = 45,4$$

$$x = \frac{11,349 + 0,4}{19,749 + 19,4}$$

Effizienzbereich

x	1	2	3	4	5	6	7	8
P	0,471	0,617	0,689	0,730	0,758	0,780	0,800	0,815
Q	16,5	18,8	19,6	19,4	18,3	16,7	14,7	12,7
R	10,1	7,1	21,1	19,1	18,2	16,9	15,8	15,8
S	1,0	4,1	5,2	5,1	4,8	4,4	4,2	4,2
T	11,7	11,7	10,1	11,7	11,1	10,0	9,0	8,0
U	12,0	17,4	20,1	21,7	22,8	24,0	24,9	24,9

Leistungsbereich

U	79,4	68,0	64,3	61,0	60,6	58,9	57,6
Q	21,6	31,8	18,5	40,2	43,4	46,2	48,7
R	0,85	0,87	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>5</sub>	121,1	85,7	68,2	58,2	51,3	43,1	37,6

Bemerkungen

- a) In allen Fällen wird angenommen, dass einstufigen Kohlenwasserstoffe, für welche ein bestimmter Bereich ist, nicht als Gas im restlichen Verfahren.
- b) Die Übereinstimmung der A-Werte wird nur erreicht, wenn genügend Stellen hinter den Komma berücksichtigt werden. (Rechenmaschine)
- c) Für x = 1 wird A<sub>1</sub> = 0 sein.

Aus dem Zahlen des vorstehenden Beispiels ist unter anderem zu entnehmen, wie stark sich die Höhe der Ausbeute mit  $n$  ändert. In 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:

$n$	20	21	22	23	24	25
$A$	84,7	81,7	80,8	78,9	77,7	75,4

Wahrscheinlich  $n$  hier um 0,1, so verschleibt sich damit die Ausbeute betragsmäßig um 2,3 g.

Die Verkleinerung von  $n$  auf 0,1 geht einher mit nach dem heutigen Stand der Wissenschaft als sicherig bestehender weiterer Erhöhung der  $n$ -Werte. Infolge der auf diesen Gebiet am weitesten vorgeschrittenen Untersuchungen von  $n$  und  $A$  sind unter bestimmten Umständen Erhebungen möglich, die den Zusammenhang von  $n$  und  $A$  für die Kobalt-Normaldruck-Synthese beispielsweise dürfte nach dem heutigen Stand  $n$  wahrscheinlich bei 2,75 - 2,8 liegen.

Es ist anzunehmen, bei den Berechnungen der Ausbeuten eine größere Genauigkeit zu erzielen, als diejenige, mit welcher das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff in den schließlichen Kohlenwasserstoffen bzw. das Restvolumen jeweils bestimmt werden können.

Es ausserdem durch unsere Halbesamt des Restvolumens der meisten der höheren Kohlenwasserstoffe eine weitere Unstimmigkeit in die Ausbeuteberechnung eintritt, wie weiter unten noch erläutert werden wird, ist es notwendig, die erhaltenen Zahlen abzurunden, 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  $A$ -Werten. Ist letzteres nicht der Fall, so weichen die nach den verschiedenen Formeln erhältlichen Ausbeuten umso mehr voneinander ab, je mehr sich  $n$  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  $A$  für das betreffende Gaspaar die Bedingungen der  $n$ - $A$ -Gleichung (siehe Schaubild).

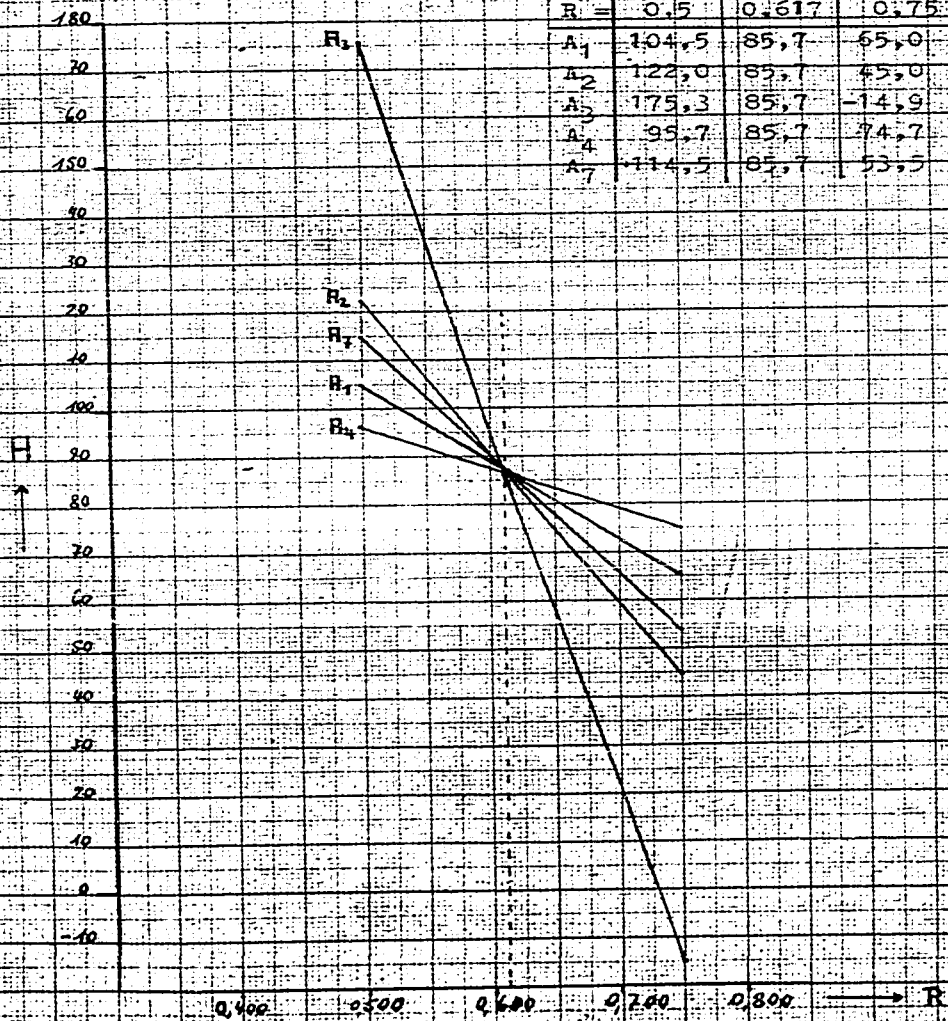
Abhängigkeit der Ausbeuten vom Restvolumen.

	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Gaseintritt:	6,0	38,3	50,0	0,0
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 Verbraucherverhältnis.

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 Kennwerte  $K$ ,  $a$  und  $b$  ergeben sich Umsatz und Verbraucherverhältnis ohne weiteres nach folgenden Formeln:

$$U = \frac{a + b \cdot 10^3}{K} \quad X = \frac{b}{a}$$

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

### 2. Methanbildung.

#### a. Berechnung des Gehaltes an Reinsthethan im Endgas.

Für die Berechnung des Umfanges der Methanbildung liefert die Gasanalyse zwei Zahlenwerte, erstens die Raumteile Methan, etwa vorhandene höhere gesättigte Kohlenwasserstoffe (nach der Zeichenerklärung mit  $CH_4$  bzw.  $C_nH_{2n+2}$  bezeichnet) und zweitens die mittlere C-Zahl dieser Kohlenwasserstoffgemische (mit  $\bar{z}$  bezeichnet). Über die rechnerische Verwendung von  $\bar{z}$  besteht keine einheitliche Auffassung.

Für betriebliche Zwecke kann es zweckmäßig sein,  $CH_4$  mit  $\bar{z}$  zu berücksichtigen. Man erhält dann das Volumen des in den "Methan"-Kohlenwasserstoffen insgesamt enthaltenen Kohlenstoffes, das zum Zweck eines Nachweises des Stoffverbleibs

Für die genaue Berechnung der Kennzahlen muss  $\bar{z}$  jedoch berücksichtigt werden, um den Gehalt an Reinsthethan zu ermitteln. Es lässt sich zeigen, dass dies allein aus den beiden Daten der Gasanalyse nur näherungsweise möglich ist.

Es sei:  $a$  der Gehalt an Reinsthethan in  $CH_4$

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

Dann ist  $CH_4 = a + K_w$ .

Es sei ferner, wie in der Zeichenerklärung bereits erläutert,  $\bar{z}$  die mittlere C-Zahl der in  $CH_4$  enthaltenen höheren KW'stoffe

Dann lässt sich für den Kohlenstoff folgende Summengleichung aufstellen:



Die beiden letzten Gleichungen zusammen folgt:



Die Gleichung  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$  wird multipliziert mit  $2$  und addiert zu Gleichung (1). In der Summe heben sich die  $H_2O$  auf und es ergibt sich die Gleichung  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ .



Die obige Gleichung zeigt, dass ein Molekül Kohlenstoff  $C$  und ein Molekül Wasser  $H_2O$  zu einem Molekül Kohlenmonoxid  $CO$  und einem Molekül Wasserstoff  $H_2$  reagieren.

Die Gleichung  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$  ist die Summe der beiden vorherigen Gleichungen. Sie zeigt die Nettoveränderung der Stoffmengen während der Reaktion.

Die Gleichung  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$  ist die Summe der beiden vorherigen Gleichungen. Sie zeigt die Nettoveränderung der Stoffmengen während der Reaktion.

Die Gleichung  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$  ist die Summe der beiden vorherigen Gleichungen. Sie zeigt die Nettoveränderung der Stoffmengen während der Reaktion.

Die Gleichung  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$  ist die Summe der beiden vorherigen Gleichungen. Sie zeigt die Nettoveränderung der Stoffmengen während der Reaktion.

Die Gleichung  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$  ist die Summe der beiden vorherigen Gleichungen. Sie zeigt die Nettoveränderung der Stoffmengen während der Reaktion.

Die Gleichung  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$  ist die Summe der beiden vorherigen Gleichungen. Sie zeigt die Nettoveränderung der Stoffmengen während der Reaktion.

Die Gleichung  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$  ist die Summe der beiden vorherigen Gleichungen. Sie zeigt die Nettoveränderung der Stoffmengen während der Reaktion.

Die Gleichung  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$  ist die Summe der beiden vorherigen Gleichungen. Sie zeigt die Nettoveränderung der Stoffmengen während der Reaktion.

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

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

Wenn man in der Gleichung für den Faktor  $S$  die Zahlenwerte für  $Z$  und  $X$  einsetzt, so kann man für die praktisch in Frage kommenden Fälle  $S$  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 Erdgasen vor und hinter der Hervorhebung der kondensierbaren Kohlenwasserstoffe (H.d.k.K.), z. B. mittels A-Kohle. Vor der H.d.k.K. sind verhältnismässig wenig  $C_2$ -Gasen viel  $C_3$ -,  $C_4$ - und noch höhere Kohlenwasserstoffe zugegen. Die C-Zahl 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  $S$  auf zwei ungranze Gebiete. Macht man die unwesentlichen ~~unwesentlichen~~ 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  $S$  entnehmen:

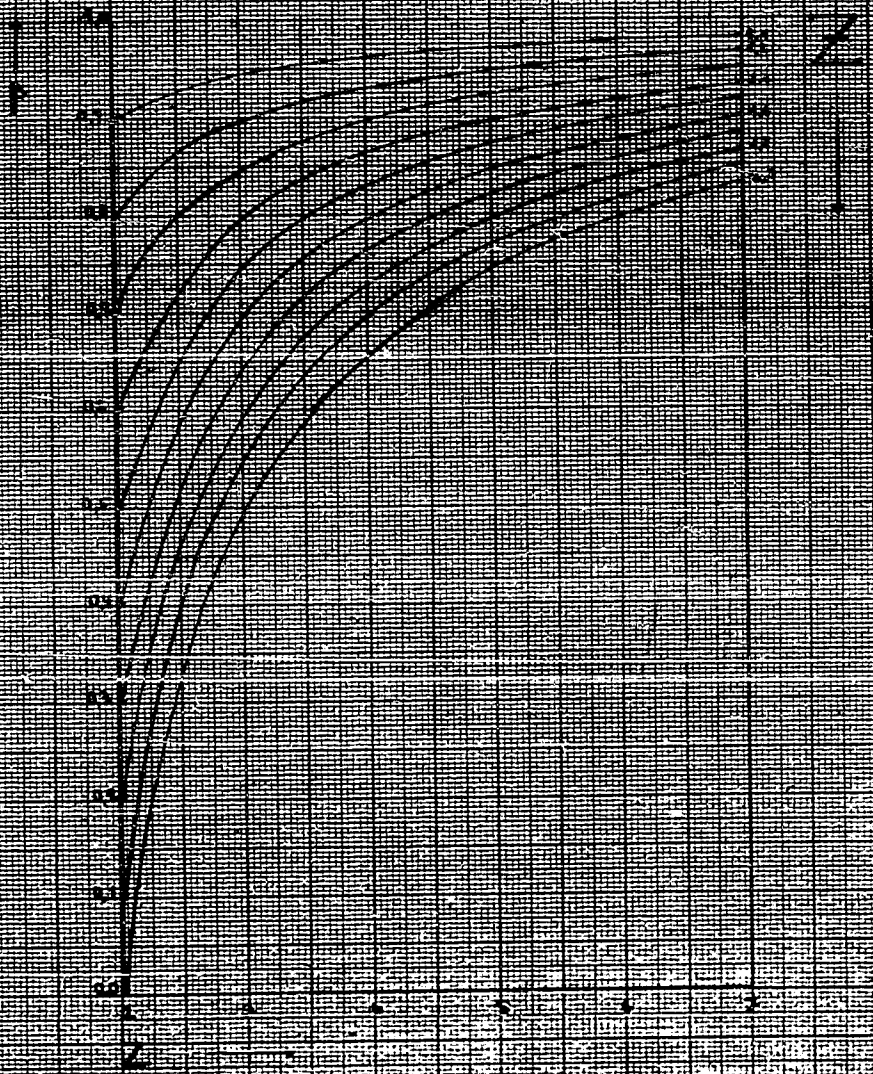
für $Z = 1,1$	$S = 0,9$	für $Z = 1,2$	$S = 0,6$
---------------	-----------	---------------	-----------

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 1% ergibt sich hieraus  $S = 0,867$ . Da die zugehörigen C-Zahlen  $Z$  meist zwischen 1,5 und 1,7 liegen, so müsste man hiernach aus dem Kurvenblatt für  $S$  Werte um etwa 5 annehmen.



Der Faktor  $\beta$  zur Berechnung des Ritzwellenansatz

(Abhängigkeit von den beiden E-Zahlen  $Z$  und  $Z'$ )





Nicht nur einstellbar, die zuverlässigere Zahlen gewonnen sein  
 werden für Versuchen vor der 1.4.1.1. 2 mit 5 mm, so könnte  
 die Lösung des Problems mit folgenden Näherungswerten für 2

**Näherungswerte**

	vor	hinter	
	Vor 1.4.1.1		
	1	2	
1.4.1.1	1,0	1,0	
1.4.1.2	0,9	0,9	0,91
1.4.1.3	0,8	0,8	0,81
1.4.1.4	0,7	0,7	0,71
1.4.1.5	0,6	0,6	0,61
1.4.1.6	0,5	0,5	0,51

Die Ergebnisse sind in der letzten Spalte diejenigen Werte für  
 die Berechnung, welche aus dieser Division durch die U-Kanal 2  
 abgelesen werden. Es ist, dass die Unterschiede bei den niederen  
 Zahlen geringfügig, bei den höheren dagegen sehr gross sind.

Es ist zu erwarten, dass die Näherungswerte, so scheint  
 immerhin, dass die Werte von 2 mm liegen. Die Spanne inner-  
 halb dieser Werte dürfte nicht zu gross sein, betrage

**Die Werte**

Über die Werte, die von diesen Werten in Werte von 2 auf  
 5 mm, sind die Werte, die in der Tabelle angegeben sind, näheres  
 gegeben.

	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>6</sub>
1.4.1.1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
1.4.1.2	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	6,1
1.4.1.3	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	12,0
1.4.1.4	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	
1.4.1.5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	
1.4.1.6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
1.4.1.7	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	
1.4.1.8	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	
1.4.1.9	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
1.4.1.10	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
1.4.1.11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	

$\rho = 16,774$        $\lambda = 98,4 \text{ g/cm}$   
 Näherungswerte für 2 mm



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

### c. Berechnung der Methanbildung

$K_v$  gibt an, wieviel Prozent des insgesamt eingesetzten ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) zur Bildung von Methan verbraucht wurden. Aus der ersten stöchiometrischen Grundgleichung erhält man für  $n_2 = 4$  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:

$$\frac{K_v}{100} = \frac{4c}{a + b}$$

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

Für  $M_{oc}$  ergibt sich ohne weiteres:  $M_{oc} = \frac{c}{a} \cdot 10^2$

Diese beiden Kennzahlen lassen sich wie folgt ineinander

$$K_v = M_{oc} \frac{4}{1 + X}$$

### 3. Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen.

Aus der zweiten stöchiometrischen Grundgleichung konnten vier Gleichungen abgeleitet werden, nach denen  $e^+$  auf vier verschiedene Arten aus je drei der Zwischenwerte  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  berechnet werden können.  $e^+$  stellt also das Volumen des ~~gebildeten Kohlenwasserstoffes~~ dar. Da es üblich ist, die Ausbeute in Grams anzugeben, so hat man noch nötig,  $e^+$  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 hierfür 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 einstellen unbestimmt. Es kann unter den Wert von 22,41 (für ideale Gase), es kann aber auch darüber liegen.

Die Hauptmatrix von  $\mathbb{Z}_2$  ist  $A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ . Die Determinante  $\det(A) = 1$ . Die Inverse  $A^{-1} = A$ . Die Matrix  $A$  ist invertierbar. Die Matrix  $A$  ist invertierbar. Die Matrix  $A$  ist invertierbar.

Die Matrix  $A$  ist invertierbar. Die Matrix  $A$  ist invertierbar. Die Matrix  $A$  ist invertierbar. Die Matrix  $A$  ist invertierbar. Die Matrix  $A$  ist invertierbar.

$$A_1 = \frac{12 + 2}{25} \cdot \frac{1}{2} (a + b - 10) \cdot 10 = \frac{1}{2} (a + b - 10)$$

$$A_2 = \frac{12 + 2}{25} \cdot \frac{1}{2} (a - b - 2) \cdot 10 = \frac{1}{2} (a - b - 2)$$

$$A_3 = \frac{12 + 2}{25} \cdot \frac{1}{2} (3a - b - 40) \cdot 10 = \frac{1}{2} (3a - b - 40)$$

$$A_4 = \frac{12 + 2}{25} \cdot \frac{1}{2} (b + a - 30) \cdot 10 = \frac{1}{2} (b + a - 30)$$

Die Hauptmatrix  $A$  ist invertierbar. Die Matrix  $A$  ist invertierbar. Die Matrix  $A$  ist invertierbar. Die Matrix  $A$  ist invertierbar.

Die Matrix  $A$  ist invertierbar. Die Matrix  $A$  ist invertierbar. Die Matrix  $A$  ist invertierbar. Die Matrix  $A$  ist invertierbar. Die Matrix  $A$  ist invertierbar.

Die Matrix  $A$  ist invertierbar. Die Matrix  $A$  ist invertierbar. Die Matrix  $A$  ist invertierbar. Die Matrix  $A$  ist invertierbar. Die Matrix  $A$  ist invertierbar.

Man erhält dann:

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

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

In ähnlicher Weise würden sich auch noch andere Umformungen von  $A_1$  oder aus 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 z.B.  $U = 90\%$  erfolgt dann die Berechnung nach:

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

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

$$n = \frac{a' - H - a}{F - X \cdot R}$$

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:

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

Diese Gleichung dürfte für den praktischen Gebrauch am handlichsten sein. Sie liefert bei Berücksichtigung von genügend viel Stellen hinter dem Komma (Rechenmaschine) die gleichen Zahlenwerte für  $A$  wie  $A_1$  bis  $A_4$ .

Die veretend abgeleiteten Anwertformeln geben alle die Menge der höheren Kalkulationsstellen nach dem an der die Gesamtwerte der Lohnkosten, die den verschiedenen Kalkulationsstellen in den entsprechenden Anwertstellen die einzelnen Stellen zugeordnet sein können werden. Die einzelnen Anwertstellen sind die einzelnen Kalkulationsstellen, die den einzelnen Kalkulationsstellen zugeordnet sind. Die einzelnen Kalkulationsstellen sind die einzelnen Kalkulationsstellen, die den einzelnen Kalkulationsstellen zugeordnet sind.

$$A_{1n} = \frac{1000(5a + b - 44)}{24.4} = 41.02(5a + b - 44)$$

$$A_{2n} = \frac{20(15 + 2a)}{22.4(2 + 3a)}(5 + a) = 1.4(5 + a)$$

$$A_{3n} = \frac{20}{22.4}(5a + b - 44) = 0.893(5a + b - 44)$$

Die Faktoren  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$  haben die gleichen Zahlenwerte wie in 1. bis 3.

Dritter Teil.

Ermittlung der Wasserstoff-Zahnstoff-Verhältnisse und der  
sauerstoffhaltigen Gruppen in den Produkten.

1. Schritt zur Ermittlung der Anzahl n.

Wichtig für die Ermittlung ist es, dass man eine Verbindung  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k$  und  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k$  zusammen betrachtet. Durch diese beiden Verbindungen entstehen Verbindungen  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k$  und  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k$  mit einem gewissen Sauerstoffgehalt, welches von der Anzahl  $n$  der Kohlenstoffatome abhängt. Die Anzahl  $n$  ist diejenige, welche die Anzahl der Kohlenstoffatome in der jeweiligen Verbindung bestimmt.

Die Anzahl  $n$  ist diejenige, welche die Anzahl der Kohlenstoffatome in der jeweiligen Verbindung bestimmt. Die Anzahl  $n$  ist diejenige, welche die Anzahl der Kohlenstoffatome in der jeweiligen Verbindung bestimmt. Die Anzahl  $n$  ist diejenige, welche die Anzahl der Kohlenstoffatome in der jeweiligen Verbindung bestimmt.

Für  $n$  dagegen liegen die Verhältnisse ganz anders.  $n$  ist für jede Syntheserichtung 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 Gesamtzusammensetzung, denn die bisher angeführten Formeln für die Analyse umfassen nur die Bildung eines Kohlenwasserstoffs, nicht aber auch die etwa gebildeten sauerstoffhaltigen Gruppen. Die nach  $1$ , bis  $1$ , berechneten Indizes sind also jeweils zu berücksichtigen als die Produkte  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k$  und Kohlenstoffgruppen enthalten. In folgendem soll zunächst untersucht werden, wie weit sich eine die sauerstoffhaltigen Gruppen feststellen lässt aus den Daten der Gesamtanalyse 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 direkt zu ermitteln, dass man ähnlich wie für Methan ein entsprechendes Glied (z. B.  $CH_2O$ ,  $CH_4O$  oder dergleichen) in die 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 Glukin und einem Molekül Wasser. Ohne Zuhilfenahme weiterer experimentell gewonnener Daten kann nun nicht entschieden werden, in welchem Maße das gebildete Wasser den Reaktionsraum als stiches oder chemisch gebunden verlässt.

Im Falle des Methans ist eine Aufteilung der Stoffgruppe durch Hinzufügung eines speziellen Gliedes in die stöchiometrische Grundgleichung hingegen erfolgreich, weil das Methan gasanalytisch als solches getrennt bestimmt werden kann. Dies Wasser dagegen ~~ist aus den gasanalytischen Daten gasanalytisch überhaupt~~ nicht und auf ~~dem~~ anderen Wege nur schwierig durchzuführen.

## C. Chemischer Nachweis der stabilsten Produkte.

Die Elementaranalyse der flüssigen Produkte durch Verbrennen derselben liefert einen Weg, um das H : C-Verhältnis, also n, unmittelbar zu bestimmen, wobei gleichzeitig infolgedessen über einen eventuellen Sauerstoffgehalt gesprochen werden kann. Leider liegen hierüber nur



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. Schwerble und feste Paraffine können in Schmelzen, gegebenenfalls unter Zugabe von Kieselgur verbrannt werden. Bei den leicht siedenden Anteilen verfährt man zweckmäßig nach D e n n e r t e i 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 Tabellenberechnen inner 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. Kohlenwasserstoffrest + Sauerstoff + Wasser.

3. Kohlenwasserstoffrest + Sauerstoff + Wasser + 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 bestimmen. Die beiden Rechnungen können jedoch, wenn man für diesen Fall andere Ausdrucksformeln abgeleitet werden, unter Berücksichtigung des etwa ebenfalls gebundenen Sauerstoffes, von der dritten Möglichkeit aus ohne weiteres Gebrauch gemacht werden, weil bei der Ableitung der Ausdrucksformeln das Glied für Wasser (s) immer ausgeschlossen wurde. Infolgedessen besteht die Freiheit einen beliebigen Anteil desselben als chemisch gebunden anzunehmen.

Nachstehend folgt eine Erläuterung zum Gebrauch des beigebundenen 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 erhaltenen Werte durch das Gesamtgewicht des Produktes dividiert. Das Resultat bleibt dabei unberücksichtigt, entsprechend der Definition von  $n$ . Dieses  $n$  ist in allen Auswertformeln  $n$ , die  $n$ , direkt oder indirekt enthalten. In dieser Formeln zur Bestimmung der Auswertung sind die Auswerte der Kohlenwasserstoffverbindungen angegeben. Da bei der Ermittlung von  $n$  nur die Produkte von Kohlenwasserstoffen und nicht von Kohlenwasserstoffverbindungen zu berücksichtigen sind, muss man  $n$  für Kohlenwasserstoffverbindungen von dem berechneten  $n$  abziehen und erhalten das ein  $n$ . Um dieses  $n$  von dem  $n$  der Kohlenwasserstoffverbindungen zu unterscheiden, wird  $n$  für Kohlenwasserstoffverbindungen kurz (KW) genannt, durch folgende Formeln ausgedrückt:

bei den Alkoholen:



bei den Estern:



bei den Säuren:



bei den Aldehyden und Ketonen:



bei den Chloriden:



bei den Paraffinen:



Diese Kohlenwasserstoffverbindungen sind jeweils mit dem zugehörigen  $n$ -Werten zu multiplizieren:

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

Die der Natur also gilt:  $\frac{2n-1}{n} = n_2$

Spezies  $\frac{2n-1}{n} = n_2$

Analyse  $\frac{2n-1}{n} = n_{alt}$

Die Formel zur Bestimmung von n lautet also:

$$n = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{n_2} + \frac{1}{n_{alt}} \right)$$

Die Bestimmung des absolut gebundenen Wassers ( $n \cdot H_2O$ ) durch den (OH)-Anteil der untersuchten Verbindung geschieht wie in folgenden Beispielen. In der Berechnung dieser Werte ist eine stoffliche Verbindungsgleichung gegeben, die sich nur an einem Beispiel zeigen soll.

Beispiel:  $C_2H_4O_2 \cdot nH_2O$  (Molgewicht des Wassers = 18, Molgewicht des Esters = 60). Diese Formel enthält also:

Von einem Mol Ester sind zwei Mol Wasser = 36,00 g Wasser abzuscheiden. Der Wasseranteil dieser  $\frac{36,00}{60}$  Gramm Ester beträgt also:

$$n = \frac{36,00}{60 - 36,00} = \frac{36,00}{24,00} = 1,5$$

Die Menge des gebundenen Wassers ( $n \cdot H_2O$ ) wird durch Subtraktion des Estersanteils ( $\frac{36,00}{60}$ ) vom Anteil des (OH)-Anteils dieser Verbindung von 1,5 abgezogen:  $1,5 - \frac{36,00}{60} = 0,5$ .

Die Bestimmung der Molzahl n ist nun an der Hand d. Mol z. bestimmbare Mol. Masse und die Menge des chemisch gebundenen Wassers ist gegeben. Diese Mol. z. bestimmt sich aus der Summe aller n. Mol. Masse der Esterperiode eingetretene Syntheseprodukt (abhängig von den Reaktionsbedingungen).

Also:  $n = 0,5$

Rechnung FL 777	Datum Systeinstufe	Gef. Stm.		E		A.G.		Kennzahlen U: % M: % X: %	ohne Methan		mit Methan						
		R n	a	CO	OH-Z	K <sub>a</sub> · 10 <sup>3</sup>	(CH) <sub>e</sub>		Ausbeuten je m <sup>3</sup>		% Umsatz		Σ W <sub>g</sub> <sup>W</sup> Σ W <sub>g</sub> <sup>W</sup> Σ W <sub>g</sub> <sup>W</sup> Σ W <sub>g</sub> <sup>W</sup> Σ W <sub>g</sub> <sup>W</sup> Σ W <sub>g</sub> <sup>W</sup> Y · Σ W <sub>g</sub> <sup>W</sup> / E				
									Sy-Gas		CO+H <sub>2</sub>			gefahrener Umsatz		gefahrener Umsatz	Σ (OH) <sub>e</sub>
									CO	H <sub>2</sub>	Sy-Gas	CO+H <sub>2</sub>		Sy-Gas	CO+H <sub>2</sub>		
Ges. Prod. Menge	3000	3000															
C-Z Menge	2667	2667															
Frakt. 1	2500	2500															
Frakt. 2	2400	2400															
Frakt. 3	2333	2333															
Frakt. 4	2286	2286															
Frakt. 5	2250	2250															
Frakt. 6	2222	2222															
Frakt. 7	2200	2200															
Frakt. 8	2174	2174															
Frakt. 9	2148	2148															
Frakt. 10	2129	2129															
Frakt. 11	2111	2111															
Frakt. 12	2087	2087															
Frakt. 13	2057	2057															
Misch. ALKOL.																	
Σ-G.																	
Alkohole:		W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>				
Ester:		W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>				
Säuren:		W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>				
Aldehyde und Ketone:		W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>	W <sub>g</sub> im Gr.	(CH) <sub>e</sub>				

Die Berechnung der Stickstoffgehalte der organischen Proben kann nur durch einen Versuch möglich sein, zu welchem, welche Verfahren - falls bekannt, angegeben sind. Man kann sich versichern, brauchbare Werte für die Bestimmung des Stickstoffgehalts durch Errechnung über den gegebenen Stickstoffgehalt zu erhalten. Ob ein solcher Wert brauchbar ist oder nicht, lässt sich dadurch prüfen, dass man ihn für die betreffenden Gesamtlösungen ausrechnet nach der Gleichung  $n = \frac{N}{100 - N}$  in der Höhe der durch die Errechnung resultierenden Stickstoffgehalte. Wenn  $n$  bei den normalen Kohlenstoffstickstoffproben, die wie 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.

Wird  $n = 2$ , dass dieser Fehler in den Gesamtlösungen steckt, so ist er einwirkend nicht zu beseitigen oder zu umgehen. Dann muss man entweder korrigierte fehlerhafte Kennzahlen errechnen oder die Rechnung einstellen. Wird man dagegen  $n = 2$ , dass der Fehler in Messungen steckt, so ist es möglich, für die betreffenden Gesamtlösungen angehöbert richtige Kennzahlen zu errechnen, indem man  $n$  aus der Erfahrung als gegeben annimmt und damit über die  $n - N$ -Beziehung  $N$  ausrechnet.

Man erreicht eine Verbesserung der Genauigkeit durch Messung oder über Stickstoff und dessen Überprüfung mehr Sorgfalt als die Berechnung mit einem ungefähr als richtig bekannten, angenommenen  $n$ . Liefert letzteres in Richtighaltsfälle den gleichen oder fast gleichen Zahlenwert und bietet ferner nicht immer eine größere Sicherheit für Zuverlässigkeit. Letzteres gilt erfahrungsgemäß auch für die Stickstoff-Feinbestimmung. Man kann daher unter Umständen darauf verzichten,  $N_1$ ,  $N_2$  (durch Messung) oder  $N_3$ ,  $N_4$  (über  $n$ ) 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.

Die Beispiele 1 und 2 zeigen, welche Genauigkeit in den Unterlagen tatsächlich erreicht werden kann. Hierzu ist aber besonders sorgfältige 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

als Ergebnis einer Reihe von sorgfältig durchgeführten halbtechnischen Versuchen festgestellt werden konnten, wobei man ganz verschiedenartig durchgeführte Synthesen immer zwischen 2,0 und rund 2,3 liegend gefunden. Man kann daher  $n = 2,15 \pm 0,15$  annehmen als gewöhnlichen Näherungswert annehmen. Weichen nun die jeweiligen  $n$ -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 auszusagen, wo die Ursachen für die Abweichungen zwischen den  $R$ - bzw.  $n$ -Werten jeweils zu suchen sind, beispielsweise in der Gasmengemessung

Die Beispiele 1 und 2 zeigen, welche Genauigkeit in den Unterlagen tatsächlich erreicht werden kann. Hierzu ist aber besonders sorgfältige 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

als Ergebnis einer Reihe von sorgfältig durchgeführten halbtechnischen Versuchen festgestellt werden konnten, wobei man ganz verschiedenartig durchgeführte Synthesen immer zwischen 2,0 und rund 2,3 liegend gefunden. Man kann daher  $n = 2,15 \pm 0,15$  annehmen als gewöhnlichen Näherungswert annehmen. Weichen nun die jeweiligen  $n$ -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 auszusagen, wo die Ursachen für die Abweichungen zwischen den  $R$ - bzw.  $n$ -Werten jeweils zu suchen sind, beispielsweise in der Gasmengemessung

**Beispiele zur Berechnung des Syntheseverlaufs**

Beispiel Nr. Herkunft Katalysator Druck Gesamtdruck	1 Labor Kobalt normal		2 E.-K.-Vers. Eisen 10 g/g richtig - 12002			3 Labor Kobalt normal		4 Betrieb Kobalt normal		
	00	5,2	31,2	0,0	72,2	11,22	5,0	30,0	14,4	41,9
000	0,0	0,0	0,0	1,0	1,01	0,0	2,6	-	0,5	
001	5,2	5,2	19,2	26,8	27,1	28,1	2,7	26,8	12,4	
002	39,0	21,7	48,4	37,7	38,13	59,8	20,1	53,6	18,6	
003	0,2	12,9	3,7	7,9	7,99	0,2	18,9	0,4	17,9	
004	-	-	-	1,14	-	-	1,77	-	1,06	
1	6,9	28,8	8,6	14,4	14,56	6,9	25,6	4,9	14,6	
Eisen Verlust	0,231		-			0,205		-		
	-		0,603			-		-		
	0,239		0,598			0,269		0,346		
0,221		0,505			0,642		0,222		0,364	
Eisen Verlust	2,22		-			2,08		-		
	-		2,145			1,914		-		
	2,27		2,115			1,874		1,79		
2,15		2,150			2,150		2,15		2,150	
Eisen Verlust	2,01		-			1,15		-		
	2,02		-			1,15		-		
Eisen Verlust	-		7,36			6,77		-		
	-		7,36			6,77		-		
	-		-0,02			-0,595		-		
Eisen Verlust	2,27		7,30			6,63		3,07		
	2,26		7,30			6,63		3,07		
	10,45		-0,037			-0,782		41,04		
Eisen Verlust	1,70		7,38			7,20		1,66		
	1,70		7,38			7,20		1,65		
Eisen Verlust	143,5		-			146,5		-		
	-		95,2			96,0		-		
	141,4		96,2			98,9		130,3		
145,9		94,8			86,4		142,3		128,6	
Eisen Verlust	92,90		-			94,7		-		
	-		96,6			93,1		-		
	92,78		96,0			96,0		93,1		
93,30		95,2			92,3		94,3		86,90	
Eisen Verlust	53,68		-			14,84		-		
	-		4,85			5,31		-		
	14,29		4,48			4,49		20,30		
12,99		4,94			8,05		16,30		20,50	

E Methanbildung Mv

oder in diesen 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 Gasmengensmessung 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 schliesslich denken, dass mit diesem Rechnungsgang die Schwierigkeiten vermieden werden können, welche 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:

$$d_1 = R \cdot CO_2^i - CO_2$$

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

Berechnet 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 <sup>für  $n$</sup>  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  $CH_{2,15}$  zu erwarten wäre. Die auf diese Weise errechnete Differenz sei mit  $d^*$  bezeichnet.



$d'' = a_1 - a_2$  (bestimmt mit  $R_1$  bis  $R_3$  und  $n = 2,73 - 0,75$ ) ist bei fehlerlosen Unterlagen aus normalen Kohlenwasserstoff-Systemen innerhalb der Fehlergrenze gleich Null.  $d''$  zeigt positive oder negative Beiträge falls durch andere Vorgänge als die Bildung von Kohlenwasserstoffen  $CH_{2,1x}$  (einschliesslich der Kohvertierung) Kohlendioxyd an- oder abgebaut bzw. gebunden wurde.

Ein niedriger oder höherer Kohlendioxydgehalt im austretenden Gas kann leicht durch fehlerhafte Gasanalyse vorgetäuscht 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 13,2%) herabsetzt und die Gasanalyse wieder auf 100% umrechnet. Man sieht an, dass diese Verminderung des Kohlendioxydgehaltes bei der Erhöhung der Gasprobe erfolgte, so bleibt das gemessene Restvolumen  $R_1$  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 Beiträge für  $d''$  gefunden. Dabei ist  $d''$  mit 0,762 für  $R_3$  grössenordnungs-mässig 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  $d''$  benutzte Gleichung zur Verfügung steht. Und für Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan kann

man nicht durch Messung in einem Wasserdampf oder Wasser-  
dampf Manometer wie für das Kohlendioxyd.

Erst bei der Berechnung von  $\epsilon'$  lassen sich nicht nur Fehlerquellen,  
sondern auch andere Vorgänge verfolgen, welche den Kohlendioxyd-  
druck im Analysengeräte vermindern, wie beispielsweise Aufnahme  
oder Lösung von Kohlendioxyd durch die Analysensubstanz. Letzteres  
kann man z.B. beim Anfahren von mit Kohlendioxyd getränkter Kataly-  
satorsubstanz beobachten.

c. Fehlergleichung.

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

Man kann bei Kenntnis von  $d''$  die richtige Zusammensetzung des  
Endgases und daraus dann in bekannter Weise die Kennzahlen ausrech-  
nen. Man kann aber auch, sofern nur die Ausbeute gesucht ist, diese  
ausrechnet aus der Gasanalyse endgasanalyse berechnen, indem  
man in den Nennwert nicht  $d$ , sondern  $(d - d'')$  einsetzt und  
gleichzeitig mit  $a = 1,25$  rechnet.

Im obigen letzteren Falle lässt sich beispielsweise aus der feh-  
lerhaften Gasanalyse des Beispiels 2 mit angezeigter Überein-  
stimmung  $H_2$  Ausbeute an  $96,3 - 96,5$  g berechnen, gegenüber  $96,5$  g  
aus der richtigen Gasanalyse während ohne Fehlerausgleich die Aus-  
beute  $96,5 - 96,5 = 0,0$  g beträgt.

Diese Berechnungsweise lässt sich nicht nur  
auf Kohlendioxyd sondern auch für Kohlenoxyd, Wasserstoff und Me-  
than anwenden. Voraussetzung ist aber immer, dass ein stetiger  
Druck im Gaszylinder herrscht und dass die Gasanalyse  
richtig ist. Diese Voraussetzungen sind aber in allge-  
meiner Regel erfüllt. Wenn dies ist der Fehlergleichrech-  
nung Rechnung zu Grunde genommen werden. Die Arbeiten hier  
über sind dem Verf. bekannt.

d) Prüfung der Berechnung.

Die Tabelle ergibt, ist innerhalb der Fehlergrenze stets

4. = 5. Diese Übereinstimmung kann zur Prüfung auf Rechenfehler benutzt werden.

Ferner muss sein  $n$  aus  $n = \frac{a(b + 2c) - (b + 2c)}{a - (b + c)}$  gleich demjenigen  $n$ -Wert, welcher über die  $n$ - $Z$ -Gleichung dem  $Z$  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  $A$ -Werte miteinander übereinstimmen, ist aus dem Zahlenbeispiel zu ersehen, welches weiter oben für den Gültigkeitsbereich der  $n$ - $Z$ -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 Kogases rückwärts auszurechnen mittels der in der Formelsammlung für  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  und  $CH_4$  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. Voranberechnung des Syntheseverlaufs.

Auch ohne dass auf Einzelheiten eingegangen wird, dürfte es ohne weiteres einleuchten, dass die Benutzung der abgeleiteten Formeln bei der Voranberechnung 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 oben beigefügten Beispielen sind die verschiedenen Systeme für die Kennzahlen graphisch dargestellt. In dem nächsten Teil z. B. Seite 121 ist ein Beispiel, welche die Kennzahlen für die Kennzahlen gleich ablesen, wenn die Kennzahlen gegeben sind.

3. **Technische Annahmen zur Abgrenzung der Kennzahlen.**  
Trotz der allgemeinen Bedeutung, welche die Kennzahlen für die Kennzahlen seit Jahrhunderten gefunden hat, sind trotz der umfangreichen Erfahrungsgewinnung hierüber zwischen verschiedenen Stellen und bis heute hinsichtlich der für die Kennzahlen durchzuführenden Rechnungen weder die Begriffsbestimmungen noch die Abkürzungen noch die Kennzahlen einheitlich vereinbart. Es wäre aber in Hinblick auf die damit verbundenen Vorteile wünschenswert, wenn derartige Vereinbarungen getroffen würden, z. B. auf folgenden Gebieten:

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

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

**Kleine Formelsammlung**  
für die Auswertung von Gasanalysen bei der Kohlenoxydhydrierung.

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

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

$$p = CO_2 + CO + CH_4$$

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

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

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

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

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

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

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

Z	E
1,0 - 1,05	1,0
1,05 - 1,15	0,9
über 1,15	0,85

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

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

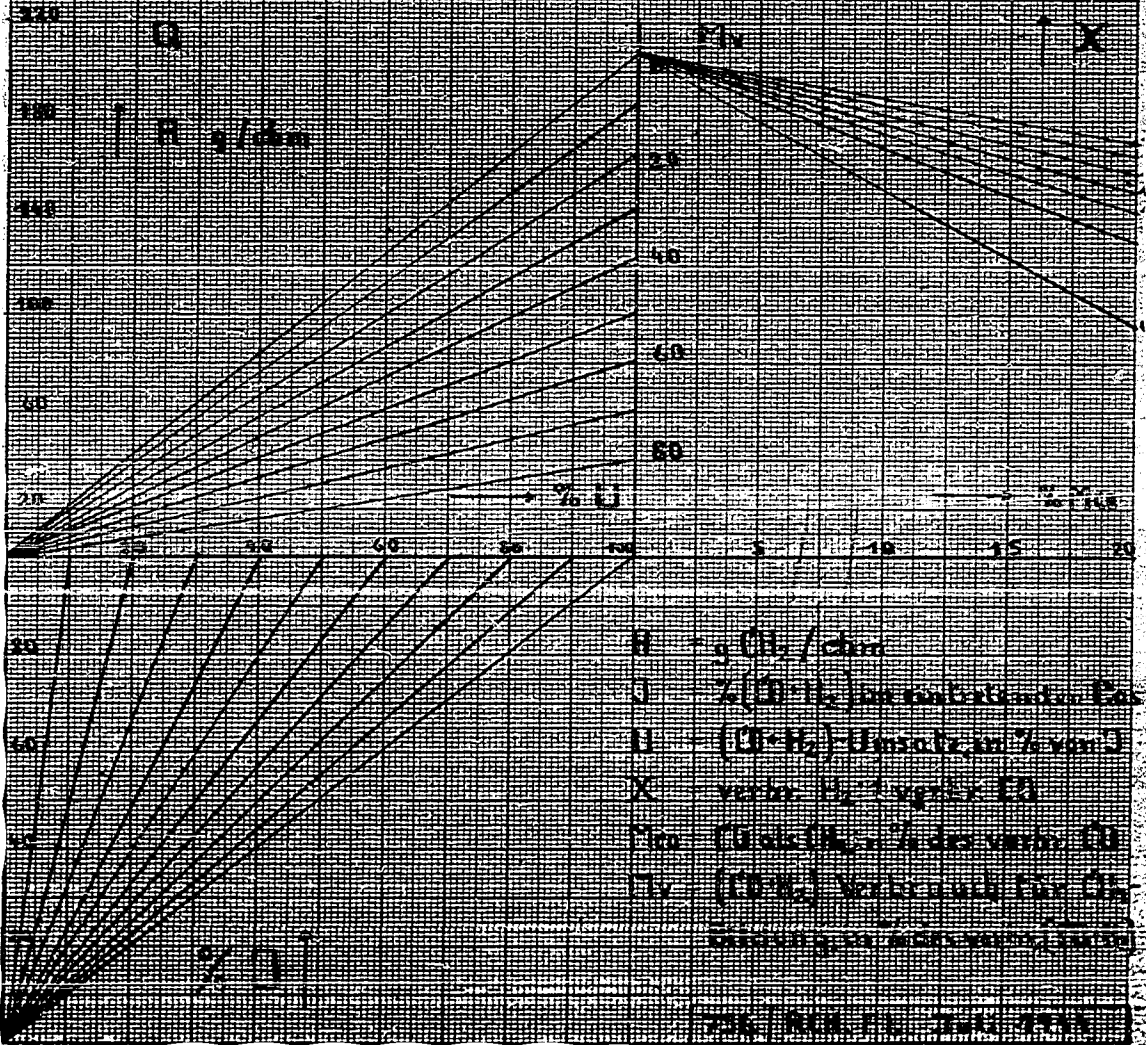
$$A_7 = 0,893 [5a + b - 4(2c + d)]$$

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

vac:		Detr. DL:		temp:		Vers.Nr.:		R-CO <sub>2</sub> :	
	E	A <sup>(n)</sup>	Restvolumen aus	R	n	CO		-CO <sub>2</sub>	
Zeit			Messung	1		R-CO'		d <sub>1</sub>	
CO <sub>2</sub>			Normal-Zustand	2		H <sub>2</sub>		d <sub>2</sub>	
Stw			N <sub>2</sub>	3		R-H <sub>2</sub> '		n	
O <sub>2</sub>			N <sub>2</sub> -Teinbestg	4		b		U =	%
CO			ber. für n = 2.0	5	2.0	a·b		M <sub>v</sub> =	%
H <sub>2</sub>			n aus Prod. A	6		R-CH <sub>4</sub> -β		X =	
J			angen. n	7		-CH <sub>4</sub>		A =	g/lbm
CH <sub>4</sub>			P =						
Z			P' =						
N <sub>2</sub>			q =						
N <sub>2</sub> -F			q' =						
		β =	CH <sub>4</sub> β =						

Graphische Ermittlung der Kennzahlen  
 (Für  $\nu = 2.0$ )

$I = 0.203(1 - \nu) \cdot 10^3$  ;  $II = 0.203(100 - \nu) \cdot 10^3$



- R = g (l) / cbm
- U = % (l) im vorhandenen Gas
- Q = (O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) Umsatz in % von Q
- X = verbr. H<sub>2</sub> Tugend (l)
- Min = (O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) in % des verbr. O<sub>2</sub>
- IV = (O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) Verbr auch für O<sub>2</sub>

Zeichenerklärung für die Berechnung der Gaszusammensetzung bei der

Kohlensynthese

I. Bezeichnungen

- $CO_2, CO, H_2, CH_4, N_2$  - Gehalt der betreffenden Gasearten in eintretendem Synthesegas
- $CO_2^*, CO^*, H_2, CH_4, N_2$  - Gehalt d. bet. Gasearten in austretendem Gas
- $\Sigma_1$  - Gehalt an  $(CO + H_2)$  in ein- bzw. austretendem Gas
- $\Sigma_2$  - Gehalt  $(CO + H_2)$  in Sy-Gas, welcher bei gegebenem  $\Sigma$  vollständig verbraucht werden könnte, in % des Synthesegases
- $\Sigma_1^*$   $(CO_2 + CO + CH_4)$
- $\Sigma_2^*$   $(CO_2 + CO + CH_4)$
- $\Sigma_1$   $2(100 - CO) - (H_2 + 2CH_4)$
- $\Sigma_2$   $2(100 - CO) - (H_2 + 2CH_4)$
- $\Sigma$  - Summe der  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  = Kohlenstoffgehalt des ein- bzw. austretenden Synthesegases
- $\Sigma_1^*$  - Kohlenstoffgehalt des ein- bzw. austretenden Synthesegases
- $\Sigma_2^*$  - Kohlenstoffgehalt des ein- bzw. austretenden Synthesegases
- $H_1$  - aus  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  berechnet
- $H_2$  - aus  $\Sigma_1^*$  und  $\Sigma_2^*$  berechnet
- $H_3$  - berechnet aus dem Wert im Gasanalyse für die 2.0
- $H_4$  - berechnet aus dem Wert im Gasanalyse für die 2.0
- $H_5$  - berechnet aus dem Wert im Gasanalyse für die 2.0
- $H_6$  - berechnet aus dem Wert im Gasanalyse für die 2.0
- $H_7$  - berechnet aus dem Wert im Gasanalyse für die 2.0

- a) verbrauchtes Kohlenoxyd
- b) verbrauchter Wasserdampf
- c) gebildetes Methan
- d) gebildetes Kohlenoxyd
- e) gebildetes Kohlenwasserstoffgas, ohne Methan
- f) gebildetes Kohlenwasserstoffgas, ohne Methan
- g) gebildetes Kohlenoxyd
- h) gebildetes Methan
- i) gebildetes Kohlenwasserstoffgas, ohne Methan
- j) gebildetes Kohlenwasserstoffgas, ohne Methan
- k) gebildetes Kohlenoxyd
- l) gebildetes Methan
- m) gebildetes Kohlenwasserstoffgas, ohne Methan
- n) gebildetes Kohlenwasserstoffgas, ohne Methan
- o) gebildetes Kohlenoxyd
- p) gebildetes Methan
- q) gebildetes Kohlenwasserstoffgas, ohne Methan
- r) gebildetes Kohlenwasserstoffgas, ohne Methan
- s) gebildetes Kohlenoxyd
- t) gebildetes Methan
- u) gebildetes Kohlenwasserstoffgas, ohne Methan
- v) gebildetes Kohlenwasserstoffgas, ohne Methan
- w) gebildetes Kohlenoxyd
- x) gebildetes Methan
- y) gebildetes Kohlenwasserstoffgas, ohne Methan
- z) gebildetes Kohlenwasserstoffgas, ohne Methan

Beispiel:

Ein Synthesegas mit folgender Zusammensetzung:

$CO_2$	5%
$CO$	15%
$H_2$	55%
$CH_4$	15%
$N_2$	10%

Das Gas wird in einem Reaktor bei 200°C und 20 bar mit Wasserdampf umgesetzt. Die Gaszusammensetzung nach der Reaktion ist:

$CO_2$	12%
$CO$	8%
$H_2$	45%
$CH_4$	10%
$N_2$	10%

Die Berechnung der Gaszusammensetzung erfolgt nach den oben angegebenen Formeln.



II. Kennzahlen.

- U  $(CO + H_2)$ -Umsatz, in % von J
- U<sub>CO</sub> CO-Umsatz in % von CO
- K<sub>v</sub>  $(CO + H_2)$ -Verbrauch für  $CH_4$ -Bildung, in % des verbr.  $(CO + H_2)$
- K<sub>CO</sub> CO als  $CH_4$ , in % des verbr. CO
- I verbrauchter Wasserstoff eines Teil verbrauchten Kohlenoxyds
- A Ausbeute in Gramm je cbm Sy-Gas
  - $A_1 - A_9$  auf verschiedene Weisen berechnete Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen  $CH_n$  ohne Methan und ohne sauerstoffhaltigen Produkte
  - $A_{10}$  Ausbeute einschl. sauerstoffhaltiger Produkte, ohne Methan, berechnet aus den experimentell erhaltenen Mengen
  - $A_{11}$  Ausbeute einschl. sauerstoffhaltiger Produkte, berechnet aus  $A_1 - A_9$  zusätzlich der sauerstoffhaltigen Gruppen
  - $A_{max90}$  maximal erreichbare theoretische Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen ohne Methan bei gegebenem I und K<sub>v</sub> und bei 90%  $(CO + H_2)$ -Umsatz
- $A_{12}$  wie vor, jedoch einschl. Methan

III. Unbenannte Zahlen (Faktoren).

- n Mittelwerte für das Atomverhältnis Wasserstoff : Kohlenstoff in den gebildeten Produkten
  - $n_1$  für die insgesamt gebildeten höheren Kohlenwasserstoffe ohne Methan,  $CH_n - C^+$
  - $n_2$  für die insgesamt gebildeten Kohlenwasserstoffe einschl. Methan, für C
  - $n_3$  für die gesättigten Paraffinkohlenwasserstoffe
  - $n_4$  für den CH-Anteil aus (Ester - 2 Mol Wasser)
  - $n_5$  für den CH-Anteil aus (Aldehyd - 1 Mol Wasser)
  - $n_6$  für den CH-Anteil aus (Säure - 2 Mol Wasser)
- GE mittlere G-Zahl einer in einem Siebbereich übergehenden Kohlenwasserstoff-Fraktion
- E als für  $CH_4$  bei der Gasanalyse gefundene mittlere G-Zahl
- e mittlere G-Zahl der in  $CH_4$  ausser Reilmethan enthaltenen Kohlenwasserstoffe
- r Faktor für Reilmethan in  $CH_4$
- h Faktor zur Umrechnung der Ausbeute in Gramm aus Raumteilen  $CH_4$
- k Faktoren zur Berechnung von n aus dem Produkte, Indices wie bei I

IV. Anforderungen für die Analyse von  $\text{C}_2$ -Gasen

Produkte

- 1 Gesamtgewicht der entstehenden Produkte, ohne Methan
  - 2 Gewicht der in Rückversich einer C-Zahl übergehenden Fraktion
  - (O)el) Oefinnenge einer Fraktion in Gramm
  - (P)er) Menge der Karbonylgruppenwasserstoffe einer Fraktion in Gramm
  - (C)H) Menge des im Antheile in sauerstoffhaltigen Verbindungen einer Fraktion in Gramm, Indices und Berechnung wie bei 2
- CH-2, KH, H2, CO-2 : Daten aus der Bestimmung der chemischen Gruppen für Alkohole, Ester, Säuren und Aldehyde
- 3) Gewicht des in einer Fraktion g enthaltenen chemisch gebundenen Wassers, Indices wie bei 2
  - 4) Menge des in den sauerstoffhaltigen Verbindungen insgesamt enthaltenen chemisch gebundenen Wassers je obm Synthesegas.

Formelsammlung zur Berechnung der Gaseinwirkung bei der  
Kehrschmelze

I. Allgemein gültige Gleichungen (für beliebiges n)

A. Die stöchiometrischen Grundgleichungen

1. Die erste stöchiometrische Grundgleichung:



Lösungen für die erste Grundgleichung:

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

2. Die zweite stöchiometrische Grundgleichung:



Lösungen für die zweite Grundgleichung:

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

$$d' = (a-c-d) \quad d'_1 = \frac{2}{n+4}(2a-b-d)$$

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

B. Die Erweichungswerte:

$$a = \text{CO} - \text{H}_2\text{O}^*$$

$$b = \text{H}_2 - \text{H}_2^*$$

$$a + b = \text{V} - \text{H}_2^* = \text{I} \cdot \text{U} \cdot 10^{-2}$$

$$a = 2 \text{ CH}_4 - \text{CO}$$

$$a = 2 \text{ H}_2\text{O} - \text{CO}$$

C. Berechnung von s und p.

$$1. R_2 = \frac{H_2}{H_2^*}$$

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

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

$$P_n = \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$$

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

$$P'_n = \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$$

$$s = \frac{c_1 + c_2 + d_1}{c_1 + c_2 + d_1 + d_2}$$

3. Die n-B-Gleichungen für die zweite stück. Grundgleichung:

$$\begin{aligned}
 P &= (CO_2 + CH_4 + CO) & C &= 2(2CO_2 + CO) - (H_2 + 2CH_4) \\
 P' &= (CO_2 + CH_4 + CO) & C' &= 2(2CO_2 + CO) - (H_2 + 2CH_4) \\
 n &= \frac{P - P' - 1}{P - P' - 1} & n_0 \text{ oder } n_1 &= \frac{P - P' + 1}{P - P' + 1}
 \end{aligned}$$

4. n aus den Zwischenwerten

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

5. Umrechnung von n in n<sub>0</sub>

$$n_0 = \frac{2n - 1}{2} = \frac{2 \cdot \frac{(a + 2b) - (c + 2d)}{(a + 2b) - (c + 2d)} - 1}{2} = \frac{(a + 2b) - (c + 2d) - (a + 2b) + (c + 2d)}{2(a + 2b) - (c + 2d) - (a + 2b) + (c + 2d)} = \frac{0}{2(a + 2b) - (c + 2d) - (a + 2b) + (c + 2d)} = 0$$

6. Berechnung des Erzeugniswertes

1. Haupt- und Nebenenergieverhältnisse:  $\nu = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10} = \frac{1}{20}$   $\nu = \frac{1}{20}$

2. Methanbildung:

$$\begin{aligned}
 H_2 &= \frac{40}{2} = 20 \cdot 10^2 & H_2 &= \frac{2}{2} \cdot 10^2 & H_2 &= \frac{2}{2} \cdot 10^2 \\
 C &= \frac{2}{2} = 1 & C &= \frac{2}{2} = 1 & C &= \frac{2}{2} = 1
 \end{aligned}$$

7. Berechnung der Methanbildung

1. Ansatz für die Methanbildungsgleichung ohne Methan:

$$L_1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10} \cdot (a + 2b) - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10} \cdot (c + 2d) = \frac{1}{20} \cdot (a + 2b - c - 2d)$$

$$L_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10} \cdot (a + 2b) - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10} \cdot (c + 2d) = \frac{1}{20} \cdot (a + 2b - c - 2d)$$

$$L_3 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10} \cdot (a + 2b) - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10} \cdot (c + 2d) = \frac{1}{20} \cdot (a + 2b - c - 2d)$$

$$L_4 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10} \cdot (a + 2b) - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10} \cdot (c + 2d) = \frac{1}{20} \cdot (a + 2b - c - 2d)$$

$$L_5 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10} \cdot (a + 2b) - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10} \cdot (c + 2d) = \frac{1}{20} \cdot (a + 2b - c - 2d)$$

$$L_6 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10} \cdot (a + 2b) - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10} \cdot (c + 2d) = \frac{1}{20} \cdot (a + 2b - c - 2d)$$

$$L_7 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10} \cdot (a + 2b) - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10} \cdot (c + 2d) = \frac{1}{20} \cdot (a + 2b - c - 2d)$$

2. Maximale theoretische Ausbeute:

$A_{12} = 90(1 - X)$ , bei  $H_2$ -Überschuss über  $H_2$  in  $J_1$

$A_{11} = H_2 \left( \frac{1 - X}{X} \right)$ , bei CO-Überschuss über CO in  $J_1$

$$A_{max90} = h_1 \cdot J_1 \cdot 90(100 - X) \cdot 10^{-4}$$

3. Kohlenwasserstoff-Ausbeute einschl. Methan:

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

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

$$A_{42} = \frac{20(12 + n_n)}{22,4(2 + n_n)} (b + d) = h_4(b + d)$$

$$A_{72} = \frac{20}{22,4} (5a + b - 4d) = 0,893 (5a + b - 4d)$$

4. Zahlenwerte für den Faktor  $h_i$ :

n oder $n_n$	$h_1$	$h_2$	$h_3$	$h_4$
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	7,041	3,017
2,25	2,035	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 gasförmige Produkte ohne Methan):

$$A_{10} = \frac{90}{X} \quad A_{11} = A_1(\text{oder } A_2 \text{ bis } A_7) + Y$$

F. Prüfung der Kohlendioxydbildung:

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

11. Mischungsrechnungen für  $\alpha = 2,0$ .

1. Lösungen für die erste stöchiometrische Grundgleichung:

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

2. Lösungen für die zweite stöchiometrische Grundgleichung:

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

3. Reaktionsgleichungen:



4. Endgaszusammensetzung:

$$CO_2 = \frac{1}{2} \left( CO_2 + \frac{(4(2 - X) + \frac{3X}{100}(1 + X)) \cdot (100 - 100R)}{36 - 4(4(2 - X) + \frac{3X}{100}(1 + X))} \right)$$

$$CO = \frac{1}{2} \left( CO - \frac{3(100 - 100R)}{(1 + 4X) - \frac{3X}{100}(1 + X)} \right)$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \left( H_2 - \frac{3X(100 - 100R)}{(1 + 4X) - \frac{3X}{100}(1 + X)} \right)$$

$$CH_4 = \frac{1}{2} \left( CH_4 + \frac{3 - \frac{3X}{100}(1 + X)(100 - 100R)}{4(1 + 4X) - \frac{3X}{100}(1 + X)} \right)$$