

Fischer-Tropsch syntheses IV : Berekening van hetgeen achterblijft bij de katalysator : toepassing hiervan bij de berekeningen van conversie, rendement, contractie, activiteit van de katalysator en verblijftijd van het gas in de reactor

Citation for published version (APA):

Blekkingh, J. J. A. (1979). *Fischer-Tropsch syntheses IV : Berekening van hetgeen achterblijft bij de katalysator : toepassing hiervan bij de berekeningen van conversie, rendement, contractie, activiteit van de katalysator en verblijftijd van het gas in de reactor*. Technische Hogeschool Eindhoven.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1979

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Download date: 20. Jan. 2022

Berekening van hetgeen achterblijft bij de katalysator

Toepassing hiervan bij de berekeningen van conversie, rendement, contractie, activiteit van de katalysator en verblijftijd van het gas in de reactor

door dr. J. J. A. Blekkingh

Overzicht van de inhoud

	pagina
SAMENVATTING	2
Inleiding	4
Het O-tekort in het uitgaande gas	6
Zes mogelijke gevallen volgend uit de experimenten ...	7
Extra voorwaarden voor de berekening van x, y en z ..	10
Globale berekening van x en y in de zes gevallen	12
Conversie en rendement	14
Verhouding ingaand en uitgaand gas; contractie	15
Micro mol per seconde en activiteit van de katalysator	16
Verblijftijd van het gas in de reactor	17
Bijlage: waarden van x en y als functie van Δ en f ..	18

Eindhoven, augustus 1979

S A M E N V A T T I N G

De berekening is evenals die in publikatie III (februari 1976) gebaseerd op de analyse van het uit de reactor komende gas.

Het optreden van grotere negatieve waarden van Δ (tekort aan atomen O in het uitgaande gas) heeft geleid, naast het achterblijven van H₂O en CO₂, ook dat van gevormde koolwaterstoffen en precursors in de berekening te betrekken, uitgedrukt in $\Delta(C)$.

Met $\Delta = \Delta(H_2O) + \Delta(CO_2) - \Delta(C)$ is een algemene berekening nagestreefd van hetgeen achterblijft bij de katalysator uit te drukken in x gramatomen C, y grammoleculen H₂ en z gramatomen O per mol uitgaand gas.

Het uitgaande gas met de verhouding $\frac{\text{totaal H}_2}{\text{totaal C}} = f$ bevat δf minder totaal H₂ δf minder totaal C (= v) dan volgt uit de verhouding $\frac{H_2}{CO} = f_I$ van de invoer.

Door het tekort of de overmaat aan O in het uitgaande gas hiermee te vergelijken zijn zes gevallen te onderscheiden:

- 1) O-tekort is groter dan H₂-tekort $\Delta > (f_I - f) \cdot v$
- 2) O-tekort is groter dan C-tekort $\Delta > \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$
- 3) O-tekort is kleiner dan H₂-tekort $\Delta < (f_I - f) \cdot v$
- 4) O-tekort is kleiner dan C-tekort $\Delta < \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$
- 5) O-overmaat is kleiner dan C-tekort $-\Delta < \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$
- 6) O-overmaat is groter dan C-tekort $-\Delta > \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$

Uitsluiten van negatieve waarden van $\Delta(H_2O)$, $\Delta(CO_2)$, $\Delta(C)$ en $\Delta(H_2)$, evenals dat van het tegelijk achterblijven van H₂ en CO,

maken een globale berekening van x, y en z in de zes gevallen mogelijk:

- 1) $x = \frac{\Delta - (f_I - f) \cdot v}{f_I}$
- 2) $x = \frac{(f_I + 2) \cdot \Delta + (f - f_I) \cdot v}{2(f_I + I)}$
- 3) $x \cong 0$
- 4) $x \cong \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$
- 5) $x = \frac{f_I \cdot \Delta + (2f_I - I) \cdot (f - f_I) \cdot v}{2f_I \cdot (f_I - I)}$
- 6) $x \cong -\Delta$

De waarden van $y = f_I \cdot x + (f_I - f) \cdot v$ en van $z = x + \Delta$ volgen in elk geval uit die van x.

De totale conversie (fractie van de ingaande CO welke is omgezet) omvat een niet te verwaarlozen deel dat betrekking heeft op de x gramatomen C welke bij de katalysator achterblijven.

Het rendement van de conversie tot koolwaterstoffen in het uitgaande gas geeft aan hoe deze conversie zich verhoudt tot de totale conversie.

Als maat voor de activiteit van de katalysator is te gebruiken het aantal micro molen CO dat per gram Ni, Co of Fe per seconde wordt teruggevonden als koolwaterstoffen in het uitgaande gas.

Inleiding

In publikatie III is uitgegaan van de mogelijkheid dat van de reactieproducten H_2O en CO_2 een deel bij de katalysator achterblijft gedurende Fischer-Tropsch syntheses. Als gevolg hiervan worden dan in het uitgaande gas minder zuurstof-atomen dan koolstof-atomen teruggevonden. Dit uitgangspunt betekende dat het toen gedefinieerde tekort aan zuurstof-atomen in het uitgaande gas $\Delta = \Delta(H_2O) + \Delta(CO_2)$ steeds positief moest zijn. Aanvankelijk beschouwden wij relatief kleine negatieve waarden van Δ als gevolg van gemaakte proeffouten.

Door het experimenteel optreden van grotere negatieve waarden van Δ moet het genoemde uitgangspunt worden herzien.

Wij definiëren nu $\Delta = \Delta(H_2O) + \Delta(CO_2) - \Delta(C)$.

Hierin is $\Delta(C)$, uitgedrukt in gramatomen C per mol uitgaand gas, hetgeen bij de katalysator is achtergebleven van de gevormde koolwaterstoffen en/of van mogelijke precursors zoals koolstof of zuurstofvrije koolstofverbindingen.

Hieronder wordt een overzicht gegeven van hetgeen experimenteel bepaald kan worden en van de daaruit te berekenen grootheden.

Te bepalen

- I_{H_2} = aantal micro mol ingaande H_2 per seconde
- $I_{\text{koolmonoxyde}}$ = aantal micro mol ingaande onzuivere koolmonoxyde
per seconde
- b = aantal milli mol vrije O_2 per mol ingaande CO
- d = aantal milli mol inert gas per mol ingaande CO
- p = druk in kPa van het gas in de reactor
- T = temperatuur in K van het gas in de reactor

(H₂) = mol H₂ per mol uitgaand gas (molfractie)

(CO) = " CO " " " " "

(H₂O) = " H₂O " " " " "

(CO₂) = " CO₂ " " " " "

(CH₄) = " CH₄ " " " " "

(C₂H₆) = " C₂H₆ " " " " "

(C₂H₄) = " C₂H₄ " " " " "

(C₃H₈) = " C₃H₈ " " " " "

enz.

Te berekenen

$I_{CO} = \frac{I_{\text{koolmonoxyde}}}{I + 0,001(b + d)}$ aantal micro mol ingaande CO per seconde

$I_n = I_{H_2} + I_{\text{koolmonoxyde}}$ totaal aantal micro mol ingaand gas/s

Uit = totaal aantal micro mol uitgaand gas per seconde

$f_I = \frac{I_{H_2}}{I_{CO}}$

$u = (H_2) + (CO) + (H_2O) + (CO_2) + (CH_4) + (C_2H_6) + (C_2H_4) + \dots$

$v = (CO) + (CO_2) + (CH_4) + 2(C_2H_6) + 2(C_2H_4) + 3(C_3H_8) + \dots$

$w = (H_2) + (H_2O) + 2(CH_4) + 3(C_2H_6) + 2(C_2H_4) + 4(C_3H_8) + \dots$

$f = \frac{w}{v}$

Δ = tekort aan gramatomen O in het uitgaande gas
per mol uitgaand gas = $\Delta(H_2O) + \Delta(CO_2) - \Delta(C)$

x = totaal aantal achtergebleven gramatomen C
per mol uitgaand gas = $\Delta(CO_2) + \Delta(C)$

y = de helft van totaal aantal achtergebleven gramatomen H
per mol uitgaand gas = $\Delta(H_2O) + \Delta(H_2)$

z = totaal aantal achtergebleven gramatomen O
per mol uitgaand gas = $\Delta(H_2O) + 2\Delta(CO_2)$

Het O-tekort in het uitgaande gas

Dit tekort is nauwkeurig te berekenen uit de massabalansen van atomen O en atomen C omdat CO evenveel C als O bevat.

Massabalansen van O (in = uit + achtergebleven):

$$I_{CO} = v \cdot \text{Uit} + x \cdot \text{Uit} = (v + x) \cdot \text{Uit} \dots\dots\dots(1)$$

Massabalansen van C (in = uit + achtergebleven):

$$I_{CO} + 0,002 b \cdot I_{CO} = \{(CO) + (H_2O) + 2(CO_2)\} \cdot \text{Uit} + z \cdot \text{Uit}, \text{ dus}$$
$$(1 + 0,002 b) \cdot I_{CO} = \{(CO) + (H_2O) + 2(CO_2) + z\} \cdot \text{Uit} \dots\dots\dots(2)$$

Substitutie van (1) in (2) geeft:

$$(1 + 0,002 b) \cdot (v+x) = (CO) + (H_2O) + 2(CO_2) + z$$

Hierin kan 0,002 b.x worden verwaarloosd omdat x veel kleiner is dan v, zodat $z - x = v - (CO) - (H_2O) - 2(CO_2) + 0,002 b \cdot v$

z - x geeft aan de achtergebleven O minus die van C en komt overeen met het O-tekort in het uitgaande gas $\Delta = \Delta(H_2O) + \Delta(CO_2) - \Delta(C)$. $v - (CO) - (H_2O) - 2(CO_2)$ is het verschil van totaal C in de gevormde koolwaterstoffen in het uitgaande gas en de som van gevormd water en koolzuur in dit gas en zodoende nauwkeurig te berekenen:

$$\{(CH_4) + 2(C_2H_6) + 2(C_2H_4) + 3(C_3H_8) + \dots\} - \{(H_2O) + (CO_2)\}$$

Het O-tekort in het uitgaande gas per mol uitgaand gas wordt dus experimenteel bepaald door:

$$\Delta = (1 + 0,002 b) \cdot v - (CO) - (H_2O) - 2(CO_2) \dots\dots(3)$$

Een positieve Δ wijst op het achterblijven van meer O dan C uit CO; een negatieve Δ omgekeerd op het achterblijven van meer C dan O uit CO.

Het theoretisch verband tussen z en x is hierboven reeds aangegeven:

$$z = x + \Delta \dots\dots\dots(4)$$

Het verband tussen y en x

Dit verband kan worden berekend uit de massabalansen van atomen C en die van de helft van de aantallen atomen H (= moleculen H₂).

Massabalans van H₂ (in = uit + achtergebleven):

$$I_{H_2} = w.Uit + y.Uit ,dus$$

$$f_I \cdot I_{CO} = (f.v + y).Uit \dots\dots\dots(5)$$

Substitutie van (I) in (5) geeft:

$$f_I \cdot (v + x) = f.v + y ,dus$$

$$y = f_I \cdot x + (f_I - f) \cdot v \dots\dots\dots(6)$$

De nauwkeurigheid van (6) is afhankelijk van die van f_I en f ;
v is namelijk nauwkeurig te berekenen tot in 4 cijfers).

De nauwkeurigheid van f wordt in hoofdzaak bepaald door die van
(H₂).De nauwkeurigheid van de bepaling van de som van (CO),(H₂O),
(CO₂) en de gevormde koolwaterstoffen is aanzienlijk groter dan
die van de directe bepaling van (H₂).Daarom is (H₂) veel beter te
berekenen uit u en deze som:

$$(H_2) = u - \left\{ (CO)+(H_2O)+(CO_2)+(CH_4)+(C_2H_6)+(C_2H_4)+\dots \right\}$$

u kan worden berekend met behulp van de massabalans van inert gas.

Naast u ,de som van de experimenteel bepaalde componenten
bevat het uitgaande gas nog inert gas als N₂ en Ar.

Massabalans van inert gas (in = uit) :

$$0,001 d \cdot I_{CO} = (I - u).Uit \dots\dots\dots(7)$$

Substitutie van (I) in (7) geeft:

$$0,001 d \cdot (v + x) = I - u$$

Hierin kan 0,001 d.x worden verwaarloosd omdat x veel kleiner
is dan v, dus

$$u = I - 0,001 d \cdot v \dots\dots\dots(8)$$

Zes mogelijke gevallen volgend uit de experimentele gegevens

Omdat de waarden x, y en z klein zijn ten opzichte van v, w en
de som (CO)+(H₂O) zijn deze afzonderlijk alleen dan uit de

massabalansen (1), (5) en (2) te berekenen als I_{CO} , I_{H_2} en uit nauwkeurig tot in 4 cijfers bekend zijn of berekend kunnen worden. Hieraan wordt in de praktijk niet voldaan.

Het verband tussen x, y en z wordt bepaald door (4) en (6):

$$\left| \begin{array}{l} x = \frac{y - (f_I - f) \cdot v}{f_I} = z - \Delta \\ f_I \cdot x + (f_I - f) \cdot v = y = f_I \cdot (z - \Delta) + (f_I - f) \cdot v \\ x + \Delta = \frac{y - (f_I - f) \cdot v}{f_I} + \Delta = z \end{array} \right|$$

Gesteld kan worden dat in een doorlopende proef x, y en z niet negatief zijn. Met de minimumwaarden $x = 0$, $y = 0$ en $z = 0$ zijn de volgende grensgevallen te onderscheiden:

$$\boxed{x = 0} \quad y = (f_I - f) \cdot v \quad z = \Delta$$

met positieve Δ grensgeval 3

$$x = \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I} \quad \boxed{y = 0} \quad z = \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I} + \Delta$$

met positieve Δ grensgeval 4

met negatieve Δ grensgeval 5

$$x = -\Delta \quad y = -f_I \cdot \Delta - f \cdot v + f_I \cdot v \quad \boxed{z = 0}$$

met negatieve Δ grensgeval 6

Met de waarden $x = \Delta$ en $y = \Delta$ komen hierbij:

$$\boxed{x = \Delta} \quad y = f_I \cdot \Delta - (f - f_I) \cdot v \quad z = 2 \Delta$$

met positieve Δ grensgeval 2

$$x = \frac{\Delta - (f_I - f) \cdot v}{f_I} \quad \boxed{y = \Delta} \quad z = \frac{\Delta - (f_I - f) \cdot v}{f_I} + \Delta$$

met positieve Δ grensgeval 1

In overeenstemming met deze grensgevallen bepalen de experimentele gegevens volledig met welk van de algemene gevallen wij te

maken hebben:	geval 1	$(f_I - f) \cdot v < \Delta$
	geval 2	$\frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I} < \Delta$
	geval 3	$\Delta < (f_I - f) \cdot v$
	geval 4	$\Delta < \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$
	geval 5	$-\Delta < \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$
	geval 6	$\frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I} < -\Delta$

Het uitgaande gas bevat minder H-atomen (H_2 -tekort) dan zou volgen uit de verhouding $\frac{H_2}{CO} = f_I$ van de invoer als $f_I \cdot v - w = (f_I - f) \cdot v$ positief is; daarentegen bevat het uitgaande gas minder C-atomen (C-tekort) dan zou volgen uit deze verhouding als $\frac{w}{f_I} - v = \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$ positief is. Het tekort (Δ) of de overmaat ($-\Delta$) aan O-atomen in het uitgaande gas in relatie tot bovengenoemd H_2 -tekort of C-tekort leiden systematisch tot dezelfde zes gevallen:

$\Delta > 0$	$f_I > f$	$\Delta > (f_I - f) \cdot v$	geval 1
		$\Delta < (f_I - f) \cdot v$	geval 3
	$f_I < f$	$\Delta > \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$	geval 2
		$\Delta < \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$	geval 4
$\Delta < 0$		$-\Delta < \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$	geval 5
		$-\Delta > \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$	geval 6

Als alleen H_2O is achtergebleven is $\Delta = \frac{(f_I - f) \cdot v}{(f - f_I) \cdot v}$;
als alleen CO_2 is achtergebleven is $\Delta = \frac{f_I}{f - f_I}$;
als alleen C is achtergebleven is $-\Delta = \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$.

Extra voorwaarden voor de berekening van x, y en z

Voor de berekening van x, y en z zelf in de zes gevallen moet gebruik gemaakt worden van extra voorwaarden. Hiervoor komen in aanmerking de volgende overwegingen.

1. Totaal blijft achter $x + y = \Delta(H_2O) + \Delta(CO_2) + \Delta(C) + \Delta(H_2)$.

Gesteld wordt dat in een doorlopende proef elke term in deze vergelijking groter of gelijk 0 is:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta(H_2O) \\ \Delta(CO_2) \\ \Delta(C) \\ \Delta(H_2) \end{array} \right\} \geq 0, \text{ dus ook } \left\{ \begin{array}{l} x = \Delta(CO_2) + \Delta(C) \\ y = \Delta(H_2O) + \Delta(H_2) \\ z = \Delta(H_2O) + 2\Delta(CO_2) \end{array} \right\} \geq 0$$

2. Gelijke hoeveelheden $\Delta(CO_2)$ en $\Delta(C)$ kunnen worden opgevat als $\Delta(CO) = \frac{1}{2}\Delta(CO_2) + \frac{1}{2}\Delta(C)$. Samen met eventueel als zodanig achtergebleven CO definiëren wij dit totaal als $\boxed{\Delta(CO)}$.

3. Gesteld wordt dat $\Delta(H_2) > 0$ en $\boxed{\Delta(CO)} > 0$ niet tegelijk voorkomen. Er zijn dan twee mogelijkheden:

a) bij $\boxed{\Delta(CO)} = 0$ kan zijn $\Delta(H_2) > 0$

b) bij $\Delta(H_2) = 0$ kan zijn $\boxed{\Delta(CO)} > 0$

4. Bij de berekening wordt dus uitgegaan van de op pagina 5 genoemde $\Delta = \Delta(H_2O) + \Delta(CO_2) - \Delta(C)$.

Gelijke hoeveelheden $\Delta(CO_2)$ en $\Delta(C)$ heffen in deze vergelijking elkaar op, zodat er twee mogelijkheden zijn:

c) $\Delta = \Delta(H_2O) + \text{overmaat } \Delta(CO_2) = y - \Delta(H_2) + x - \boxed{\Delta(CO)}$

d) $\Delta = \Delta(H_2O) - \text{overmaat } \Delta(C) = y - \Delta(H_2) - x + \boxed{\Delta(CO)}$

Hierin zijn $\Delta(H_2O)$ te vervangen door $y - \Delta(H_2)$ en de overmaat door $x - \boxed{\Delta(CO)}$.

Systematisch kunnen de mogelijkheden a) of b) worden gecombineerd met die van c) of d).

Combinatie van a) met c) geeft $\Delta = y - \Delta(H_2) + x \dots\dots(9)$

Hierin zijn $x = \Delta(CO_2)$ en $y - \Delta(H_2) = \Delta(H_2O)$ als functie van x met $0 \leq x \leq \Delta$.

- Bij minimum $x = 0$ behoort volgens (6) $y = (f_I - f) \cdot v$ en
maximum $y - \Delta(H_2) = \Delta$; als $\Delta(H_2) > 0$
 is $\Delta < (f_I - f) \cdot v$, dit is grensgeval 3.
- Bij maximum $x = \Delta$ behoort volgens (6) $y = f_I \cdot \Delta - (f - f_I) \cdot v$
 en $y - \Delta(H_2) = 0$; als $\Delta(H_2) > 0$ is
 $\Delta > \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$, dit is grensgeval 2.

Combinatie van a) met d) geeft $\Delta = y - \Delta(H_2) - x \dots\dots(10)$

Hierin zijn $x = \Delta(C)$ en $y - \Delta(H_2) = \Delta(H_2O)$ als functie van x :

- bij $\Delta > 0$ met $0 \leq x$. Bij minimum $x = 0$ behoort volgens (6)
 $y = (f_I - f) \cdot v$ en minimum $y - \Delta(H_2) = \Delta$;
 als $\Delta(H_2) > 0$ is $\Delta < (f_I - f) \cdot v$, dit is
grensgeval 3.
- bij $\Delta < 0$ met $-\Delta \leq x$. Bij minimum $x = -\Delta$ behoort volgens (6)
 $y = -f_I \cdot \Delta - (f - f_I) \cdot v$ en $y - \Delta(H_2) = 0$;
 als $\Delta(H_2) > 0$ is $-\Delta > \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$, dit is
grensgeval 6.

Combinatie van b) met c) geeft $\Delta = y + x - \boxed{\Delta(CO)}$ (II)

Hierin zijn $y = \Delta(H_2O)$ en $x - \boxed{\Delta(CO)} = \Delta(CO_2)$ als functie van y met $0 \leq y \leq \Delta$.

- Bij minimum $y = 0$ behoort volgens (6) $x = \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$ en
 $x - \boxed{\Delta(CO)} = \Delta$; als $\boxed{\Delta(CO)} > 0$ is
 $\Delta < \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$, dit is grensgeval 4.
- Bij maximum $y = \Delta$ behoort volgens (6) $x = \frac{\Delta - (f_I - f) \cdot v}{f_I}$ en
 $x - \boxed{\Delta(CO)} = 0$; als $\boxed{\Delta(CO)} > 0$ is
 $\Delta > (f_I - f) \cdot v$, dit is grensgeval 1.

Combinatie van b) met d) geeft $\Delta = y - x + \boxed{\Delta(\text{CO})}$ (12)

Hierin zijn $y = \Delta(\text{H}_2\text{O})$ en $x - \boxed{\Delta(\text{CO})} = \Delta(\text{C})$ als functie van y :

bij $\Delta > 0$ met $\Delta \leq y$. Bij minimum $y = \Delta$ behoort volgens (6)
 $x = \frac{\Delta - (f_I - f) \cdot v}{f_I}$ en $x - \boxed{\Delta(\text{CO})} = 0$;
 als $\boxed{\Delta(\text{CO})} > 0$ is $\Delta > (f_I - f) \cdot v$, dit is
grensgeval I.

bij $\Delta < 0$ met $0 \leq y$. Bij minimum $y = 0$ behoort volgens (6)
 $x = \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$ en $x - \boxed{\Delta(\text{CO})} = -\frac{\Delta}{(f - f_I) \cdot v}$;
 als $\boxed{\Delta(\text{CO})} > 0$ is $-\Delta < \frac{(f - f_I) \cdot v}{f_I}$,
 dit is grensgeval 5.

Globale berekening van x en y in de zes gevallen

Geval 1

In beide grensgevallen I is Δ het maximum, respectievelijk het minimum van y , zodat in geval I te stellen is $y = \Delta$, waaruit met (6) volgt $x = \frac{\Delta - (f_I - f) \cdot v}{f_I}$.

Geval 2

Volgens (9) en (6) is $\Delta(\text{H}_2) = x + y - \Delta = (f_I + 1) \cdot x - (f - f_I) \cdot v - \Delta$.

Bij minimale $\Delta(\text{H}_2) = 0$ zijn ook

$$x = \frac{\Delta + (f - f_I) \cdot v}{f_I + 1} \quad \text{en} \quad y = \frac{f_I \cdot \Delta - (f - f_I) \cdot v}{f_I + 1} \quad \text{minimaal.}$$

In het grensgeval 2 is $x = \Delta$ maximaal, waarbij volgens (6) ook een maximale $y = f_I \cdot \Delta - (f - f_I) \cdot v$ behoort.

Wij nemen de gemiddelde waarden:

$$x = \frac{(f_I + 2) \cdot \Delta + (f - f_I) \cdot v}{2(f_I + 1)} \quad \text{en} \quad y = \frac{(f_I + 2) \cdot [f_I \cdot \Delta - (f - f_I) \cdot v]}{2(f_I + 1)}.$$

Geval 3

In beide grensgevallen 3 is Δ het maximum, respectievelijk het minimum van $y - \Delta(\text{H}_2)$, zodat bij $x = 0$ gesteld kan worden

$$y - \Delta(\text{H}_2) = \Delta. \quad \text{Bij } x = 0 \text{ behoort volgens (6) } y = (f_I - f) \cdot v.$$

Bij $x = \Delta(C) > 0$ is $y = f_I \cdot x + (f_I - f) \cdot v$ en moet in het algemene geval 3 volgens (I0) $y - \Delta(H_2) = \Delta + x$ zijn, hetgeen niet zonder meer oplosbaar is.

Geval 4

In het grensgeval 4 is $y = 0$, waaruit met (6) volgt $x = \frac{(f-f_I) \cdot v}{f_I}$.
 Bij $y = \Delta(H_2O) > 0$ is $x = \frac{y + (f-f_I) \cdot v}{f_I}$ en moet in het algemene geval 4 volgens (II) $x - \Delta(CO) = \Delta - y$ zijn, hetgeen niet zonder meer oplosbaar is.

Geval 5

Volgens (I2) en (6) is $\Delta(CO) = x - y + \Delta = \frac{f_I \cdot \Delta + (f-f_I) \cdot v - (f_I - I) \cdot y}{f_I}$.

Bij minimale $\Delta(CO) = 0$ zijn

$$y = \frac{f_I \cdot \Delta + (f-f_I) \cdot v}{f_I - I} \quad \text{en} \quad x = \frac{\Delta + (f-f_I) \cdot v}{f_I - I} \quad \text{maximaal.}$$

In het grensgeval 5 is $y = 0$ minimaal, waarbij volgens (6) ook een minimale $x = \frac{(f-f_I) \cdot v}{f_I}$ behoort.

Wij nemen de gemiddelde waarden:

$$x = \frac{f_I \cdot \Delta + (2f_I - I) \cdot (f-f_I) \cdot v}{2f_I \cdot (f_I - I)} \quad \text{en} \quad y = \frac{f_I \cdot \Delta + (f-f_I) \cdot v}{2(f_I - I)}$$

Geval 6

In het grensgeval 6 is $x + \Delta = 0$, waaruit met (6) volgt

$$y = -f_I \cdot \Delta - (f-f_I) \cdot v$$

Bij $x + \Delta = \Delta(H_2O) > 0$ is $y = f_I \cdot x - (f-f_I) \cdot v$ en moet in het algemene geval 6 volgens (I0) $y - \Delta(H_2) = x + \Delta$ zijn, hetgeen niet zonder meer oplosbaar is.

In een bijlage zijn als voorbeeld de waarden van x en y vermeld, welke met bovenstaande formules zijn berekend als functie van Δ en f (bij $f_I = 3,00$ en $v = 0,250$). Dit overzicht laat duidelijk zien hoe de zes mogelijke gevallen ten opzichte van elkaar liggen.

Opmerking:

Het is steeds mogelijk x en y uit te drukken in een combinatie van drie uit $\Delta(\text{H}_2\text{O})$, $\Delta(\text{CO}_2)$, $\Delta(\text{C})$ en $\Delta(\text{H}_2)$.

Een combinatie van $\Delta(\text{C})$ en $\Delta(\text{H}_2)$ wijst op achtergebleven koolwaterstoffen.

Bij de keuze $\Delta(\text{H}_2) = 0$ behoren $\Delta(\text{H}_2\text{O}) = y$,

$$\Delta(\text{CO}_2) = \frac{1}{2} (x - y + \Delta) \text{ en}$$

$$\Delta(\text{C}) = \frac{1}{2} (x + y - \Delta).$$

Bij de keuze $\Delta(\text{CO}_2) = 0$ behoren $\Delta(\text{H}_2\text{O}) = \Delta + x$,

$$\Delta(\text{C}) = x \text{ en}$$

$$\Delta(\text{H}_2) = y - x - \Delta.$$

Conversie en rendement

Volgens (I) bedraagt het aantal micro mol ingaande CO per seconde $(v + x)$. Uit.

Voor het aantal micro mol koolwaterstoffen in het uitgaande gas in dezelfde tijd is nodig geweest een aantal micro mol CO gelijk aan $\{v - (\text{CO}) - (\text{CO}_2)\}$. Uit.

De fractie van de ingaande CO welke is omgezet in koolwaterstoffen en in het uitgaande gas zit, is de conversie = $\frac{v - (\text{CO}) - (\text{CO}_2)}{v + x}$.

Naast de omzetting van CO in koolwaterstoffen wordt CO omgezet in CO_2 in het uitgaande gas en blijft C achter bij de katalysator.

De som van alle genoemde omzettingen is de totale conversie gelijk aan $\frac{v - (\text{CO}) + x}{v + x}$.

Voor een economisch verantwoord proces van de conversie van CO tot koolwaterstoffen is gewenst dat het rendement, dit is de verhouding van de conversie tot de totale conversie, maximaal is.

$$\text{rendement} = \frac{v - (\text{CO}) - (\text{CO}_2)}{v - (\text{CO}) + x} \dots\dots\dots (13)$$

Dit is het geval bij minimale (CO_2) en minimale x.

Het rendement geeft aan welk deel van de totale conversie van CO nuttig is voor de vorming van koolwaterstoffen in het uitgaande gas.

Gesteld kan worden dat dit rendement in gelijke omstandigheden van temperatuur, druk en H_2/CO -verhouding in de gasfase een door de aard van het katalysator-oppervlak bepaalde constante is.

In een doorlopende synthese in gelijke omstandigheden kan uit een constant aangenomen rendement x worden berekend met (I3):

$$x = \frac{(I - \text{rendement}) \cdot \{v - (CO)\} - \{(CO_2)\}}{\text{rendement}}$$

Hierbij behoort $y = f_I \cdot (v + x) - f \cdot v$ (vergelijking 6).

Op deze wijze worden de gevallen 3, 4 en 6 oplosbaar (zie pagina I3).

De berekende x kan ook dienen voor het corrigeren van f_I .

In het begin van de synthese is $f_I = \frac{H_2}{CO}$ nauwkeurig bekend als vóór het begin de debietmeters van H_2 en van koolmonoxyde zijn gelijk.

Maar als gedurende een langer doorlopende synthese bijvoorbeeld de debietmeter van H_2 niet tegelijkertijd kan worden gecorrigeerd, zijn eventuele afwijkingen van deze meter indirect met behulp van het constant aangenomen rendement te corrigeren:

bij $y = 0$ is de gecorrigeerde $f_I = \frac{f \cdot v}{v + x}$. Uitgaande van I_{CO} kan dan met deze gecorrigeerde f_I de waarde van $I_{H_2} = f_I \cdot I_{CO}$ worden berekend.

Verhouding van aantal molen ingaand en uitgaand gas ; contractie

Het ingaand gas bestaat uit een mengsel van H_2 en onzuivere koolmonoxyde. Met (5) en (I) worden deze uitgedrukt in het uitgaand gas:

$$I_{H_2} = (f \cdot v + y) \cdot \text{Uit}$$

$$I_{\text{koolmonoxyde}} = \{I + 0,001 (b+d)\} \cdot I_{CO}$$

$$= \{I + 0,001 (b+d)\} \cdot (v + x) \cdot \text{Uit}$$

Hierbij kan $0,001 (b+d) \cdot x$ worden verwaarloosd omdat x veel kleiner is dan v , zodat

$$I_{\text{koolmonoxyde}} = \left[\{I + 0,001 (b+d)\} \cdot v + x \right] \cdot \text{Uit}$$

Sommeren van I_{H_2} en $I_{\text{koolmonoxyde}}$ geeft:

$$I_n = \left[\{f + I + 0,001 (b+d)\} \cdot v + x + y \right] \cdot \text{Uit} \dots \dots \dots (14)$$

De totale contractie wordt veroorzaakt door een vermindering van het aantal molen in het uitgaande gas. Per seconde bestaat deze vermindering in micro molen uit die:

- a. bij de synthese van de gevormde koolwaterstoffen, welke in het uitgaande gas voorkomen. Deze vermindering bedraagt $\{(f + I) \cdot v - u\} \cdot \text{Uit}$. Substitutie van u uit (8) leidt tot de vermindering $\left[\{f + I + 0,001 d\} \cdot v - I \right] \cdot \text{Uit}$;
- b. als gevolg van het in de reactor achterblijven van totaal C en totaal H_2 . Deze vermindering bedraagt $(x + y) \cdot \text{Uit}$;
- c. ten gevolge van het verdwijnen van de vrije zuurstof uit het gas. Deze vermindering bedraagt $0,001 b \cdot v \cdot \text{Uit}$;
- d. door een eventuele condensatie van H_2O en hogere koolwaterstoffen, indien de temperatuur lager is dan die in de reactor.

De totale vermindering van het aantal micro molen in het uitgaande gas (zonder condensatie) bedraagt per seconde $I_n - \text{Uit}$.

Als contractie definiëren wij het quotiënt van deze vermindering en I_n :

$$\text{contractie} = \frac{I_n - \text{Uit}}{I_n} = 1 - \frac{\text{Uit}}{I_n}$$

Dit is volgens (14) $1 - \frac{I}{\{f + I + 0,001 (b+d)\} \cdot v + x + y}$

Micro mol per seconde en activiteit van de katalysator

Het aantal micro molen dat per seconde van een bepaalde koolwaterstof in het uitgaande gas vrijkomt wordt berekend door de molfractie van de betreffende component () te vermenigvuldigen met Uit.

Als maat voor de activiteit van de katalysator is te nemen het aantal micro molen CO dat per seconde wordt omgezet in koolwaterstoffen en in het uitgaande gas voorkomen:

$$A = \{v - (CO) - (CO_2)\} \cdot \text{Uit} \dots \dots \dots (15)$$

Bij het bepalen en vergelijken van de activiteit van katalysatoren dienen de proeven vanzelfsprekend plaats te hebben in dezelfde omstandigheden met bijvoorbeeld 1 gram Ni, Co of Fe. De activiteit van de katalysator (A per gram) heeft de dimensie mol/g.s.

Verblijftijd van het gas in de reactor

Als de druk en de temperatuur van het gas in de vrije ruimte van de reactor p in kPa en T in K zijn en het totale gasvolume van de reactor V in cm³, bedraagt de gemiddelde tijd welke "het gas" in de reactor is in seconden:

$$t = \frac{120,3 p \cdot V}{\text{Uit} \cdot T} \dots\dots\dots(16)$$

Het totale gasvolume bestaat uit de vrije ruimte en die nabij de vaste katalysator-deeltjes.

In de vrije ruimte hebben de ingaande gassen de hoogste en de uitgaande reactieproducten de laagste concentratie: tegengestelde diffusie-stromen naar en van de katalysator leiden bij een in dezelfde omstandigheden doorlopende synthese tot een stationaire toestand, waarbij de per tijdseenheid uitgaande hoeveelheid reactieproducten overeenkomt met de hoeveelheid gevormde.

De hogere concentratie van de ingaande gassen in de vrije ruimte betekent een kortere verblijftijd dan t in de reactor en omgekeerd een lagere concentratie van de reactieproducten in de vrije ruimte een langere verblijftijd dan t in de reactor.

Bijlage: waarden van x en y als functie van Δ en f
 (bij $f_I = 3,00$ en $v = 0,250$)

Δ f	-0,0060	-0,0030	0	0,0030	0,0060
2,97	x = 0,0060 y = 0,0255	x = 0,0030 y = 0,0165	x = 0 y = 0,0075	x = 0 y = 0,0075	x = 0 y = 0,0075
2,98	x = 0,0060 y = 0,0230	x = 0,0030 y = 0,0140	x = 0 y = 0,0050	x = 0 y = 0,0050	x = 0,0003 y = 0,0060
2,99	x = 0,0060 y = 0,0205	x = 0,0030 y = 0,0115	x = 0 y = 0,0025	x = 0,0002 y = 0,0030	x = 0,0012 y = 0,0060
3,00	x = 0,0060 y = 0,0180	x = 0,0030 y = 0,0090	x = 0 y = 0	x = 0,0019 y = 0,0056	x = 0,0038 y = 0,0112
3,03	x = 0,0060 y = 0,0105	x = 0,0030 y = 0,0015	x = 0,0025 y = 0	x = 0,0028 y = 0,0009	x = 0,0047 y = 0,0066
3,06	x = 0,0060 y = 0,0030	x = 0,0055 y = 0,0015	x = 0,0050 y = 0	x = 0,0050 y = 0	x = 0,0056 y = 0,0019
3,09	x = 0,0079 y = 0,0011	x = 0,0086 y = 0,0034	x = 0,0075 y = 0	x = 0,0075 y = 0	x = 0,0075 y = 0

N.B.

geval 2 maximale y als $f = f_I$ (bij bepaalde Δ)

geval 5 maximale waarden van x en y bij minimale $-\Delta$

(bij bepaalde f)