

# Verfahren zur Berechnung der Zusammensetzung von Feuerungsgasen

Von  
Joseph Himpan\*

(Eingelangt am 14. Mai 1956)

Es wird eine Rechenmethode gezeigt, die in einfacher und schneller Weise die Zusammensetzung von Feuerungsgasen zu berechnen gestattet.

Die hier dargestellte Methode zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung von unter konstantem Druck stehenden Feuergasen liefert in einfacher und schneller Weise exakte Resultate der interessierenden Größen als Funktion von Druck und Temperatur, gleichgültig ob das betrachtete Brennstoffgemisch ein sauerstoffarmes, stöchiometrisches oder sauerstoffreiches ist.

Wir wollen die Methode entwickeln für ein Feuergas, in welchem folgende Moleküle und Atome enthalten sein können:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{NO}$ .

Die nachstehenden Formeln gelten demnach für alle Feuergasgemische, in denen die Elemente C, H, O und N enthalten sind. Aber auch für Feuergasgemische, in denen eine oder mehrere der angeführten Elemente nicht enthalten sind, haben die später abzuleitenden Formeln Gültigkeit. Es brauchen dann bloß in den Endformeln die entsprechenden Größen für die nicht vorkommenden Elemente gleich Null gesetzt werden. Das Auftreten von atomarem Stickstoff und festem Kohlenstoff werden wir nicht berücksichtigen, da beide bei der Verbrennung von chemischen Brennstoffen nur in praktisch bedeutungslosen Mengen auftreten können (vgl. auch<sup>1</sup>).

Bezeichnen wir die Molzahlen der einzelnen Moleküle und Atome mit  $a$  ( $\text{CO}_2$ ),  $b$  ( $\text{CO}$ ),  $c$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $d$  ( $\text{OH}$ ),  $e$  ( $\text{H}_2$ ),  $f$  ( $\text{O}_2$ ),  $g$  ( $\text{N}_2$ ),  $h$  ( $\text{H}$ ),  $i$  ( $\text{O}$ ),  $j$  ( $\text{NO}$ ), so kann man allgemein schreiben:

\* 29—31, rue Dante, Savigny-sur-Orge (Seine-et-Oise), France.

<sup>1</sup> E. Schmidt, Einführung in die technische Thermodynamik, S. 487. 1953.

**C**-Grammatom Kohlenstoff sind in Form von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  vorhanden, es gilt daher:

$$a + b = \mathbf{C}; \quad (1)$$

**H**-Grammatom Wasserstoff sind in Form von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{H}$  vorhanden, es gilt daher:

$$2c + d + 2e + h = \mathbf{H}; \quad (2)$$

**O**-Grammatom Sauerstoff sind in Form von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}$  und  $\text{NO}$  vorhanden, es gilt daher:

$$2a + b + c + d + 2f + i + j = \mathbf{O}; \quad (3)$$

**N**-Grammatom Stickstoff sind in Form von  $\text{N}_2$  und  $\text{NO}$  vorhanden, es gilt daher:

$$2g + j = \mathbf{N}. \quad (4)$$

Für die algebraische Summe der Einzelmolzahlen (Molzahlsumme) schreiben wir der kürzeren Schreibweise wegen künftighin:

$$a + b + c + d + e + f + g + h + i + j = \Sigma n. \quad (11)$$

Zur Berechnung der zehn unbekanntenen Einzelmolzahlen haben wir bisher vier voneinander unabhängige Gleichungen, nämlich die Gl. (1) . . . (4) gewonnen. Wir benötigen demnach noch sechs voneinander unabhängige Gleichungen, welche durch folgende Gleichgewichtskonstanten gegeben sind:

$$p_{\text{H}_2} (p_{\text{O}_2})^{1/2} / p_{\text{H}_2\text{O}} = K_1, \quad (5)$$

$$p_{\text{CO}} (p_{\text{O}_2})^{1/2} / p_{\text{CO}_2} = K_2, \quad (6)$$

$$p_{\text{OH}} (p_{\text{H}_2})^{1/2} / p_{\text{H}_2\text{O}} = K_3, \quad (7)$$

$$p_{\text{H}} / (p_{\text{H}_2})^{1/2} = K_4, \quad (8)$$

$$p_{\text{O}} / (p_{\text{O}_2})^{1/2} = K_5, \quad (9)$$

$$p_{\text{NO}} / (p_{\text{N}_2} p_{\text{O}_2})^{1/2} = K_6. \quad (10)$$

In den Gl. (5) . . . (10) sind die Partialdrucke enthalten, welche durch die Einzelmolzahlen ersetzt werden müssen. Zu deren Ersetzung stehen folgende Gleichungen zur Verfügung ( $P$  bedeutet darin den Gesamtdruck):

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{a}{\Sigma n} P, \quad (12)$$

$$p_{\text{CO}} = \frac{b}{\Sigma n} P, \quad (13)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{c}{\Sigma n} P, \quad (14)$$

$$p_{\text{OH}} = \frac{d}{\Sigma n} P. \quad (15)$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{e}{\Sigma n} P, \tag{16}$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{f}{\Sigma n} P, \tag{17}$$

$$p_{\text{N}_2} = \frac{g}{\Sigma n} P, \tag{18}$$

$$p_{\text{H}} = \frac{h}{\Sigma n} P, \tag{19}$$

$$p_{\text{O}} = \frac{i}{\Sigma n} P, \tag{20}$$

$$p_{\text{NO}} = \frac{j}{\Sigma n} P. \tag{21}$$

Nach Einführung der Gl. (12) . . . (21) in die Gl. (5) . . . (10) erhalten wir nach gleichzeitiger einfacher Umformung:

$$e (f)^{1/2}/c = K_1 (\Sigma n/P)^{1/2} = U, \tag{5'}$$

$$b (f)^{1/2}/a = K_2 (\Sigma n/P)^{1/2} = V, \tag{6'}$$

$$d (e)^{1/2}/c = K_3 (\Sigma n/P)^{1/2} = W, \tag{7'}$$

$$h/(e)^{1/2} = K_4 (\Sigma n/P)^{1/2} = X, \tag{8'}$$

$$i/(f)^{1/2} = K_5 (\Sigma n/P)^{1/2} = Y, \tag{9'}$$

$$j/(g f)^{1/2} = K_6 = Z. \tag{10'}$$

Die Gl. (1) . . . (4) und (5') . . . (10') stellen die zehn voneinander unabhängigen Gleichungen zur Berechnung der zehn unbekanntten Einzelmolzahlen  $a . . . j$  dar. In der Literatur wird des öfteren angegeben, daß  $\Sigma n$  eine weitere Unbekannte sei und Gl. (11) als dann noch benötigte Gleichung zu den oben zitierten zehn Gleichungen hinzuzunehmen sei. Diese Aussage ist mathematisch nicht richtig. Natürlich ist vorerst  $\Sigma n$  unbekannt, aber nicht im mathematischen Sinne für das vorliegende Problem. Denn ich kann die zehn unbekanntten Einzelmolzahlen  $a . . . j$  eindeutig aus den zehn Gl. (1) . . . (4), (5') . . . (10') berechnen. Ist dies geschehen, dann ist damit  $\Sigma n$  eindeutig festgelegt. Gl. (11) wird demnach für die Berechnung der Einzelmolzahlen nicht benötigt und stellt für uns nur ein Abkürzungssymbol dar.

Was wir bis jetzt dargestellt haben, ist an sich nichts Neues und allgemein bekannt. Nunmehr müssen wir zur Berechnung der zehn Unbekannten  $a . . . j$  mittels der zehn voneinander unabhängigen Gl. (1) . . . (4), (5') . . . (10') schreiten. In diesen Gleichungen sind  $C, H, O, N, K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6$  und  $P$  vorgegeben, also Konstante. Doch nun kommt das Wesentliche unseres Rechenverfahrens. Wir setzen nämlich für  $\Sigma n$  einen Schätzwert  $((\Sigma n)_g)$  ein und können dem-

nach diese Größe für die weitere Berechnung ebenfalls als Konstante ansehen. Unter dieser Voraussetzung sind aber die Gl. (1) . . . (4), (5') . . . (10') elementar auflösbar. Denn wir können z. B. Gl. (3) nach einfachen Umformungen in folgende Form bringen:

$$a + U d^2/W^2 f^{1/2} + d + 2f + i + j + C = 0. \quad (3')$$

Die in Gl. (3') enthaltenen Unbekannten  $a, d, i, j$  lassen sich als Funktion von  $f$  wie folgt ausdrücken:

$$a = \frac{C\sqrt{f}}{\sqrt{f} + V}, \quad (22)$$

$$d = \frac{(W\sqrt{f} + XU)W\sqrt{f}}{4U(\sqrt{f} + U)} \left[ \sqrt{1 + \frac{8HU(\sqrt{f} + U)}{(W\sqrt{f} + XU)^2}} - 1 \right], \quad (23)$$

$$j = \frac{fZ^2}{4} \left[ \sqrt{1 + \frac{8N}{fZ^2}} - 1 \right], \quad (24)$$

$$i = Y\sqrt{f}. \quad (9')$$

Da wir die Gl. (22), (23), (24), (9'), in Gl. (3') einführen können, enthält letztere Gleichung nur mehr eine Unbekannte, nämlich  $f$ . Da die Unbekannte  $f$  notwendigerweise positiv und größer Null sein muß, können wir diese Unbekannte leicht mittels Gl. (3') mit beliebiger Genauigkeit bestimmen. Gleichzeitig sind damit die Unbekannten  $a, d, i, j$  ermittelt. Die noch fehlenden Unbekannten  $b, c, e, g, h$  lassen sich jetzt mittels folgender Beziehungen berechnen:

$$b = aV/\sqrt{f}, \quad (6')$$

$$e = cU/\sqrt{f}, \quad (5')$$

$$g = j^2/Z^2 f, \quad (10')$$

$$h = X\sqrt{e}, \quad (8')$$

$$c = U d^2/W^2 \sqrt{f}. \quad (25)$$

Hat man so die Molzahlen  $a \dots j$  berechnet, so bildet man hernach deren algebraische Summe, die wir mit  $(\Sigma n)_b$  bezeichnen wollen. Im allgemeinen wird nun sein:

$$(\Sigma n)_b \neq (\Sigma n)_g. \quad (27)$$

Die zu ermittelnden Molzahlen  $a \dots j$  werden dann exakt richtig berechnet sein, wenn

$$(\Sigma n)_b \equiv (\Sigma n)_g \quad (28)$$

wird. Man könnte nun der Meinung sein, daß man mit verschiedenen  $(\Sigma n)_g$  die ganze vorhin gezeigte Rechenprozedur durchführen muß, bis man nach langem Probieren endlich das Glück hat, die Beziehung (28) erfüllt zu sehen. Dem ist jedoch nicht so. Unser Rechenverfahren hat

nämlich die Eigenschaft, bereits im ersten Rechengang auch bei grober Verschätzung von  $(\Sigma n)_g$  immer schon recht genaue Einzelmolzahlen  $a \dots j$  und damit ein  $(\Sigma n)_b$  zu liefern, das sehr benachbart dem wahren Wert von  $(\Sigma n)$  ist. Setzt man also das aus dem ersten Rechengang ermittelte  $(\Sigma n)_b$  als  $(\Sigma n)_g$  für den zweiten Rechengang ein, so wird man nach dessen Durchführung bereits die Beziehung (28) als praktisch erfüllt finden und hat damit schon die Einzelmolzahlen  $a \dots j$  exakt berechnet. Nun kann man sich aber bei der Abschätzung von  $(\Sigma n)_g$  gar nicht so grob verschätzen, da man ja für den ersten Rechengang für  $(\Sigma n)_g$  die Summe der Einzelmolzahlen ohne Dissoziation einsetzen kann. In den meisten praktischen Fällen reduziert sich daher der Rechenaufwand zur genügend genauen Ermittlung der Einzelmolzahlen  $a \dots j$  mittels unserer Rechenmethode auf bloß einen Rechengang.

Praktisches Beispiel: Die allgemeine thermodynamische Behandlung von Verbrennungsprozessen führt zunächst zu der Aufgabe, die Zusammensetzung der Feuergase als Funktion von Druck und Temperatur zu kennen. Denn kennt man diese, dann können hernach ohne weiteres Verbrennungstemperatur als Funktion des Druckes, die Enthalpien und Entropien als Funktion von Druck und Temperatur, sowie die maximale gewinnbare mechanische Arbeit als Funktion des Entspannungsverhältnisses der Feuergase bestimmt werden.

Als praktisches Beispiel wählen wir einen Verbrennungsprozeß bei Sauerstoffmangel, z. B. die Reaktion:  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NO}_2$ . Aus deren allgemeiner thermodynamischer Behandlung wollen wir jetzt folgendes Teilproblem lösen: Zusammensetzung der Feuergase bei  $T = 3000^\circ \text{K}$  und  $P = 10 \text{ Atm}$ . Aus Tabellen entnimmt man:  $K_1 = 0,04762$ ,  $K_2 = 0,3396$ ,  $K_3 = 0,04990$ ,  $K_4 = 0,1576$ ,  $K_5 = 0,1201$ ,  $K_6 = 0,1215$ . Für den I. Rechengang setzen wir für  $(\Sigma n)_g$  vereinbarungsgemäß:  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2 = 3,5$ . Einführung aller dieser Werte ergibt für:  $U = 0,02817$ ,  $V = 0,2009$ ,  $W = 0,02952$ ,  $X = 0,09324$ ,  $Y = 0,07105$ ,  $Z = 0,1215$ . Entsprechend der zugrunde gelegten Reaktion ist:  $\text{C} = 1$ ,  $\text{H} = 4$ ,  $\text{O} = 3$ ,  $\text{N} = 1$ . Nunmehr kann der I. Rechengang durchgeführt werden. Die Einzelmolzahlen sollen auf drei Dezimalen genau bestimmt werden. Daher muß die Unbekannte  $f$  auf vier Ziffern genau bestimmt werden, da diese die Grundlage der Genauigkeit der anderen Einzelmolzahlen bildet. Man findet für

Tabelle 1

Rechengang	$(\Sigma n)_g$	$a$ (CO <sub>2</sub> )	$b$ (CO)	$c$ (H <sub>2</sub> O)	$d$ (OH)	$e$ (H <sub>2</sub> )	$f$ (O <sub>2</sub> )	$g$ (N <sub>2</sub> )	$h$ (H)	$i$ (O)	$j$ (NO)	$(\Sigma n)_b$
I	3,500	0,351	0,649	1,536	0,072	0,397	0,012	0,495	0,059	0,008	0,009	3,588
II	3,588	0,351	0,649	1,535	0,073	0,398	0,012	0,495	0,059	0,008	0,009	3,589

$f = 0,01185$ . Das Gesamtergebnis des I. Rechenganges ist in Tabelle 1 dargestellt. Für den zweiten Rechengang wählen wir vereinbarungsgemäß als  $(\Sigma n)_0$  das sich aus dem I. Rechengang ergebende  $(\Sigma n)_0 = 3,588$ . Dementsprechend wird jetzt für:  $U = 0,02852$ ,  $V = 0,2034$ ,  $W = 0,02989$ ,  $X = 0,09440$ ,  $Y = 0,07194$ ,  $Z = 0,1215$ . Das Gesamtergebnis des II. Rechenganges ist ebenfalls in Tabelle 1 dargestellt. Aus dieser Tabelle kann entnommen werden, daß wir uns den II. Rechengang hätten ersparen können, da er nur mehr unbedeutende Änderungen gegenüber dem I. Rechengang ergeben hat.