

I.B. 2.

Zur
Thermodynamik
der
Fischer-Tropsch-Synthese

Zur Thermodynamik der Fischer-Tropsch-Synthese.

Es liegt im Wesen der chemischen Thermodynamik, daß sie über den zeitlichen Verlauf eines Vorganges nichts aussagen kann; ihr Wert liegt vielmehr vornehmlich darin, daß sie allein aus den Zustandsgrößen eines Systems -Mengen, Druck und Temperatur- eindeutige Angaben macht, ob und welcher Zustand in einem bestimmten System unter gegebenen Bedingungen möglich ist, insbesondere wie groß die bei dem Vorgang erzielbare maximale Ausbeute unter den gegebenen Bedingungen zu erwarten ist. Dieses Ergebnis ist den Sätzen vom chemischen Gleichgewicht, dessen mathematische Formulierung das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage (1867) ist, mit aller gewünschten Exaktheit zu entnehmen.

Einen Hinweis auf die Anwendung der Lehre vom chemischen Gleichgewicht auf die Benzinsynthese von Fischer-Tropsch bei normalem Druck bringt Eucken (Chemie-Ingenieur III/1 S. 170), in dem er das Reduktionsgleichgewicht des Kohlenoxyd zu Butan berechnet, und zwar für 265°C (10 g $K_p = -16,84$) und 349°C (10 g $K_p = -7,73$) und aus den K_p -Werten die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung bei Atmosphärendruck ermittelt

für 265°C	5 CO	für 349°C	10,0 CO
	11,25 H ₂		22,5 H ₂
	16,75 C ₄ H ₁₀		13,5 C ₄ H ₁₀
	67,00 H ₂ O		54,0 ^{*)} H ₂ O
	100,00		100,00

Aus diesen Angaben ergibt sich nach Eucken "die maximale Ausbeute bezogen auf Kohlenoxyd" zu 77,0 % bzw. 57,5 %; Eucken definiert hierbei "die maximale Ausbeute bezogen auf Kohlenoxyd" durch den Anteil von KWstoff-Dampf auf 100 Raumteile KWstoff-Dampf + noch vorhandenes Kohlenoxyd. Wir kommen im Laufe der Ausführungen auf die Angaben von Eucken noch zurück.

Im folgenden werden die thermodynamischen Verhältnisse bei der F-Tr-Synthese rechnerisch untersucht. Die rechnerischen

^{*)} im Text durch Druckfehler 45,0% H₂O

Auswertungen scheinen zunächst umständlicher Natur zu sein, bei der Durchführung zeigt sich jedoch, daß sie für einen geschulten Rechner keine Schwierigkeiten bereiten; allerdings müssen die einzelnen Zahlenwerte nicht nur durch ihre Zahlenangaben gemessen, sondern auch durch den Vergleich der Glieder einer Gleichung der Bedeutung nach gewogen werden. Dann führt die Methode sehr rasch zum Ziel. Die Richtigkeit der Rechnung ist in allen Fällen durch Einsetzen der errechneten Werte der Gleichgewichtskonstanten leicht nachzuprüfen.

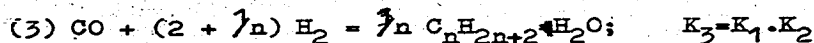
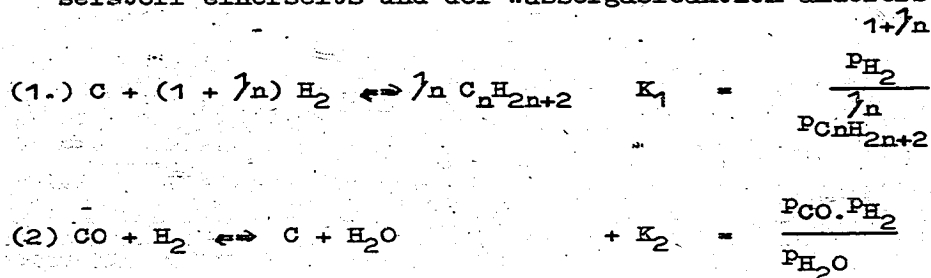
Die Untersuchung gliedert sich:

- I. Die Gleichgewichtskonstanten
- II. Synthese von Butan
- II. Synthese von Oktan
- IV. Ergebnisse der Berechnungen
- V. Zusammenfassung.

I.

Die Gleichgewichtskonstanten.

I. Die Gleichgewichtskonstanten der F-Tr-Synthese für die einzelnen Kohlenwasserstoffe errechnen sich in einfacher Weise aus den bekannten Werten für die Synthese aus Kohlenstoff und Wasserstoff einerseits und der Wassergasreaktion andererseits.



Das Gleichgewicht der Wassergasreaktion ergibt sich in bekannter Weise aus den beiden Gleichungen der Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit Sauerstoff.

Zahlentafel 1.

Gleichgewichtskonstanten der KWstoff-Synthese

10 g K₁ =

°C	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₆ H ₁₄	C ₈ H ₁₈
100	-6,37	-2,24	+0,85	+0,35	+0,55	+0,88
200	-3,97	-0,58	+0,50	+0,82	+1,58	+1,86
300	-2,39	+0,49	+1,58	+1,58	+2,26	+2,50
400	-1,29	+1,24	+2,00	+2,11	+2,75	+2,94

Zahlentafel 2.

Gleichgewichtskonstanten der Wassergasreaktion

°C	100°	200°	300°	400°
10 g K ₂	-11,32	-7,35	-4,76	-2,94

Zahlentafel 3.

Gleichgewichtskonstanten der F-Tr-Synthese

$$10 \text{ g } K_3 = 10 \text{ g } K_1 + 10 \text{ g } K_2 =$$

°C	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₆ H ₁₄	C ₈ H ₁₈
100	-17,69	13,56	-12,17	-11,67	-10,77	-10,44
200	-11,32	- 7,93	- 6,85	- 6,53	- 5,85	- 5,49
300	- 7,15	- 4,27	- 3,38	- 3,18	- 2,50	- 2,25
400	- 4,23	- 1,70	- 0,94	- 0,83	- 0,19	± 0,00

Mit diesen Werten läßt sich die Zusammensetzung im Gleichgewicht für eine bestimmte Temperatur und hiermit die Gasausbeute bei der Synthese berechnen sowie die Auswirkung von Änderungen in der Zusammensetzung des Synthesegases ermitteln.

Für Temperaturen, die zwischen den in den Zahlentafeln genannten liegen, ergibt sich die Gleichgewichtskonstante durch lineare Interpolation im logarithmisch-hyperbolischen Koordinatensystem, in welchem die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur durch eine Gerade dargestellt wird.

$$10 \text{ g } K_p = - \frac{A}{T} + B$$

Um z.B. die Gleichgewichtskonstante für Oktan für 180°C zu berechnen, geht man von den Werten der Zahlentafel 3 für 100°C und 200°C aus:

$$\begin{array}{ll} 100^\circ\text{C } T_1 = 373^\circ\text{K} & 10 \text{ g } K_1 = -10,44 \\ 200^\circ\text{C } T_2 = 473^\circ\text{K} & 10 \text{ g } K_2 = - 5,49 \end{array}$$

Diese Werte in die Gleichung für 10 g K_p eingesetzt geben

$$B = \frac{T_2 \cdot 10 \text{ g } K_2 - T_1 \cdot 10 \text{ g } K_1}{T_2 - T_1} = 12,97$$

$$A = 8 \ 732$$

$$10 \text{ g } K_p = - \frac{8732}{T} + 12,97$$

für 180°C entsprechend T = 453°K ergibt sich für

$$10 \text{ g } K_p = - 6,31 \text{ (180}^\circ\text{C) für } \underline{\text{Oktan}}$$

In gleicher Weise ergibt sich für

$$\frac{\text{Butan}}{10 \text{ g } K_p} = - \frac{2,067}{T} + 12,64 \quad B = 12,64 \quad A = 9 \text{ 067. also}$$

für 180°C entsprechend $T_2 = 453^\circ\text{K}$ also

$$10 \text{ g } K_p = - 7,375 \quad (180^\circ\text{C}) \text{ für Butan}$$

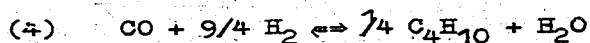
=====

Die algebraische Mitteilung zwischen den Werten bei 100°C und 200°C gibt fehlerhafte Werte ($-6,49$ für Oktan, $-7,56$ für Butan).

II.

Die F-Tr-Synthese von Butan.

Es ist zweckmäßig, dem Studium der Vorgänge bei der Umsetzung des Kohlenoxyds ein Reaktionsschema zugrunde zu legen, das in allen Fällen in gleicher Weise zur Anwendung gelangt. Da es sich um die Untersuchung einer Reihe von Kohlenwasserstoffen handelt (es sollen zunächst nur die Paraffine in die Betrachtung gezogen werden entsprechend Zahlentafel 3), empfiehlt es sich, die Bilanz in allen Fällen auf 1 at CO bzw. 1 Raumeinheit CO zu beziehen, z.B.



mit

$$(5) \quad K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^{9/4}}{1/4 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}$$

Der Vorgang der Synthese wird nunmehr im folgenden Schema dargestellt:

Reaktionsschema 1			
Raumteile	I eingebracht	+ II umgesetzt	= III Erzeugnis
CO	1	-x	1-x
H ₂	9/4	-9/4x	9/4(1-x)
C ₄ H ₁₀	-	+1/4x	1/4x
H ₂ O	-	+ x	x
S	13/4	-2x	13/4-8/4x

Der Wert x gibt direkt die Ausbeute am Kohlenwasserstoff bezogen auf Kohlenoxyd, d.h. den Anteil des Kohlenoxyds, der bei der Synthese in Kohlenwasserstoff umgewandelt wird, bezogen auf das eingebrachte Kohlenoxyd. Diese Definition der Ausbeute ist für den Praktiker maßgebend.

Es ist zunächst notwendig, die Partialdrucke in der Formel der Gleichgewichtskonstanten (5) durch Raumteile auszudrücken.

$$(6) \quad p_{\text{CO}} = \frac{(\text{CO})}{(S)}; \quad p_{\text{H}_2} = \frac{(\text{H}_2)}{(S)}; \quad p_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{(\text{C}_4\text{H}_{10})}{(S)}; \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(\text{H}_2\text{O})}{(S)}$$

Die Größen für die Raumteile werden dem Reaktionsschema entnommen und in Gleichung 5 eingesetzt.

$$(7) \quad K_p = \frac{(\text{CO}) \cdot (\text{H}_2)^{9/4}}{(\text{C}_4\text{H}_{10})^{1/4} \cdot (\text{H}_2\text{O}) (S)^2}$$

$$(8) \quad K_p = \frac{(1-x) [9/4(1-x)]^{9/4}}{1/4x^{1/4} x^{1/4} [1/4(13-8x)]^2}$$

also

$$(9) \quad K_p^4 = \frac{9^9 \cdot (1-x)^{13}}{x^2 \cdot (13-8x)^8}$$

Durch Logarithmieren erhalten wir eine Gleichung, aus der x durch näherungsweise Einsetzen berechnet wird:

$$(10) \quad 4 \cdot 10 \text{ g } K_p - 9 \cdot 10 \text{ g } 9 = 13,10 \text{ g } (1-x) - 5,10 \text{ g } x - 8,10 \text{ g } (13-8x)$$

Wir wenden Gleichung 10 auf das Beispiel von Eucken (622°K) an. Der Wert des Gleichgewichtskonstanten, den Eucken für diese Temperatur mit -7,73 angibt, entspricht unserem Wert von 4,10 g K_p , sodaß der Zahlenwert der linken Seite der Gleichung 10

$$4,10 \text{ g } K_p - 9 \cdot 10 \text{ g } 9 = -7,73 - 8,59 = -16,32$$

beträgt. In die rechte Seite der Gleichung wird nun "10

$$x = 0,90; 0,86; 0,82; 0,84$$

gesetzt, und der so errechnete Wert der linken Seite dem geforderten Wert der rechten Seite immer mehr angeglichen; die genaue Bestimmung erfolgt durch lineare Interpolation zwischen den bei den bestliegenden Werten.

	-16,32 =	13,10 g(1-x)	-5,10 g x	-8,10 g (13-8x)	
für x = 0,90		0,0000-13	+0,2290	-6,1072	= -18,88
" x = 0,86		1,8990-13	+0,3270	-6,2940	= -17,07
" x = 0,82		3,3190-13	+0,431	-6,647	= -15,72
" x = 0,84		2,653 -13	+0,378	-6,384	= -16,35

Bei x = 0,84 ist die Übereinstimmung zwischen der errechneten (-16,35) und geforderten Summe (-16,32) nahezu erreicht.

Durch lineare Interpolation zwischen den Werten $x = 0,84$ und $x = 0,82$ folgt der genaue Wert

$$x = 0,839.$$

Das Reaktionsergebnis folgt aus dem Reaktionsschema 2:

Reaktionsschema 2:

Raumteile:	eingbracht	umgesetzt	Erzeugnis
CO	1	0,839	0,161
H ₂	2,25	-1,888	0,362
C ₄ H ₁₀	-	+0,210	0,210
H ₂ O	-	+0,839	0,839
S	3,25	-1,678	1,572

Gaszusammensetzung:

	berechnet:	nach Eucken:
CO	10,24	10
H ₂	23,5	22,5
C ₄ H ₁₀	13,34	13,5
H ₂ O	53,37	54,0
S	100,00	100,00

Ausbeute: $100 \cdot x = 83,9 \%$;

$$\left(\frac{100 \cdot 13,5}{10,0 + 13,5} = 57,5 \% \right) \text{ nach Eucken.}$$

Die Ausbeuten bezogen auf Kohlenoxyd, d.h. wie bereits bemerkt, der Anteil von eingebrachtem Kohlenoxyd in Raumteilen, der in Kohlenwasserstoff umgewandelt wird, also $100 \cdot x$ in Prozenten, ist wie bereits erwähnt, aus dem Reaktionsschema ohne weiteres abzulesen. Eucken gibt als "Ausbeute, bezogen auf Kohlenoxyd" die Raumteile Butandampf an, die in 100 Teilen Kohlenoxyd + Butandampf nach der Umsetzung vorhanden sind. Diese Definition der Ausbeute ist irreführend und für den Praktiker belanglos.

Nachdem im vorstehenden Beispiel von Eucken der Gang der Berechnung genügend gekennzeichnet wurde, ist im folgenden die Untersuchung des Butangleichgewichtes mit Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Temperaturen angewendet, bei denen in der Praxis die Synthese durchgeführt wird, d.h. auf $180 - 200^\circ\text{C}$.

Für 200°C ist

$$K_p = -6,53 \text{ (Zahlentafel 3).}$$

Rechnung 10 nimmt also die Form an:

	- 34,71 = 13 10 g (1-x)	- 10 g x	- 8 10 g (13-8x)	
für x= 0,990..	0,0000 - 26	-0,021	-5,647	= 31,625
x= 0,995..	9,087 - 39	-0,011	-5,619	= 35,521
x= 0,994..	10,117 - 39	-0,013	-5,624	= 34,493

Durch lineare Interpolation zwischen 0,994 und 0,995 folgt

$$x = 0,9942$$

d.h. die Umsetzung ist praktisch vollständig, das Gleichgewicht ist einseitig nach der Seite der Bildung des Kohlenwasserstoffes aus Kohlenoxyd und Wasserdampf verlagert. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ergibt sich aus dem Reaktionsschema 3.

Reaktionsschema 3:

Raumteile	eingebracht	umgesetzt	Erzeugnis	%
CO	1	-0,9942	0,0058	0,46%
H ₂	2,25	-2,2370	0,0130	1,03%
C ₄ H ₁₀	-	+0,2486	0,2486	19,71%
H ₂ O	-	+0,9942	0,9942	78,80%
S	3,25	-1,9884	1,2616	100,00%

Infolge der einseitigen Verlagerung des Gleichgewichtes wirken sich Änderungen in der Zusammensetzung des Synthesegases -vom Standpunkt des Gleichgewichtes aus gesehen- nur in untergeordnetem Maße auf die Ausbeute aus. Eine Senkung der Gleichgewichtstemperatur auf 180°C ergibt z.B. nur eine Erhöhung von 99,42% bei 200° auf 99,69% bei 180°C.

Einfluß eines Gehaltes an Inertgasen.

Für einen Gehalt von 2 R.T. N₂ auf 13 R.T. Synthesegas ergibt sich folgendes:

Reaktionsschema 4:

Raumteile	eingebracht	umgesetzt	Erzeugnis
CO	1	- x	1-x
H ₂	2,25	-2,25x	2,25(1-x)
C ₄ H ₁₀	-	+0,25x	0,25x
H ₂ O	-	+x	x
N ₂	0,5	-	0,5
S	3,75	-2,00.x	3,75-2,00.x

Gleichung (10) nimmt nunmehr folgende Gestalt an:

$$4 \log K_p - 9 \log 9 = 13 \log(1-x) - 5 \log x - 8 \log(15-8x) \\ \text{für } 180^\circ\text{C} \quad - 38,11 = 13 \log(1-x) - 5 \log x - 8 \log(15-8x)$$

Es ergibt sich $x = 0,9961$ gegenüber $0,9969$ im stückstofffreien Gas.

Einfluß des Wasserdampfgehaltes im Synthesegas.

Es wird der Einfluß von 2 R.T. bzw. 4 R.T. Wasserdampf in R.T. Synthesegas auf die Ausbeute geprüft.

Reaktionsschema 5:

Raumteile	eingebracht	umgesetzt	Erzeugnis
CO	1	-x	1-x
H ₂	2,25	-2,25x	2,25(1-x)
C ₄ H ₁₀	-	+0,25x	0,25x
H ₂ O	0,5	+x	(0,5+x)
S	3,75	-2,00x	3,75-2,00x

in Gleichung (8) eingesetzt folgt

$$K_p = \frac{(CO)(H_2)^{9/4}}{(C_4H_{10})^{1/4}(H_2O)(S)^2} = \frac{(1-x)^{9/4}(1-x)^{9/4}}{(0,25x)^{1/4}(0,5+x)^{1/4}(15-8x)^2} \\ K_p^4 = \frac{9^9 (1-x)^{13}}{x (0,5+x)^4 (15-8x)^8}$$

Gleichung (10) nimmt nunmehr folgende Gestalt an:

$$4 \log K_p - 9 \log 9 = 13 \log(1-x) - \log x - 4 \log(0,5+x) - 8 \log(15-8x) \\ \text{für } 180^\circ\text{C} \quad - 38,11 = 13 \log(1-x) - \log x - 4 \log(0,5+x) - 8 \log(15-8x) \\ \text{es ergibt sich}$$

$$\underline{x = 0,9956}$$

Bei der doppelten Wasserdampfmenge (4 RT WD) auf (4 RT CO + 9 RT H₂) folgt aus

$$- 38,11 = 13 \log(1-x) - \log x - 4 \log(1+x) - 8 \log(15-8x)$$

$$\underline{x = 0,9944}$$

Zusammengestellt ergibt sich für die Butan-Synthese nach Fischer-Tropsch im Gleichgewicht:

200°C	reines Sy-Gas	Ausbeute:	99,42 %
180°C	reines Sy-Gas		99,69 %
180°C	Sy-Gas +1 RT N ₂ /2 RT CO		99,61 %
180°C	" +1 RT H ₂ O/2 RT CO		99,56 %
180°C	" +1 RT H ₂ O/1 RT CO		99,44 %

Infolge der starken Verlagerung des Gleichgewichtes nach der Synthese sind die Unterschiede in der Ausbeute gering, die spezifische Wirkung der Zusätze (N₂, H₂O) jedoch deutlich erkennbar. Es sei noch bemerkt, dass die Zusammensetzung

4 RT CO + 7 RT H₂ + 4 RT H₂O entsprechend 1 RT H₂O/ 1 RT CO einer Wasserdampfsättigung des Sy-Gases von 64°C entspricht.

Im folgenden wird, obwohl die Auswirkungsspanne bei 99,69 % Ausbeute nur gering ist, der

Einfluss eines Wasserstoffüberschusses von 5,5 %

auf die Einstellung des Butangleichgewichtes bei 180°C untersucht.

Reaktionschema 6

RT	eingebracht	umgesetzt	Erzeugnis
CO	1	-x	1-x
H ₂	2,25	-2,25 x	2,375 - 2,25 x
C ₄ H ₁₀	+ 0,125	+0,25 x	0,25 x
H ₂ O	-	+ x	x
S	3,375	-2 x	3,375 - 2 x

(8a)
$$K_p = \frac{(1-x)(2,375-2,25x)^{9/4}}{(0,25x)^4 \cdot x \cdot (3,375-2x)^2}$$

(9a)
$$K_p^4 = \frac{9^9 \cdot (1-x)^4 (1,0556-x)^9}{x^5 \cdot (13,5-8x)^8}$$

(10a)
$$4 \log K_p - 9 \log 9 = -34,71 =$$

	-4 log (1-x)	+9log(1,0556-x)	-5 log x	-8log(13,5-8x)
x = 0,997	1,9084-12	+6,9111-18	+0,0065	-5,9380= -27,112
x = 0,999	0,0000-12	+6,7754-18	+0,0021	-5,9280= -29,143
x = 0,9999	0,0000-16	+6,7126-18	+0,0002	-5,9243= -33,211
x = 0,99995	2,7959-20	+6,7092-18	+0,0001	-5,9231= -34,418
x = 0,99996	2,4082-20	+6,7085-18	+0,0001	-5,9231= -34,806

$$100 x = 99,996 \%$$

Die Berechnung, deren Leistungsfähigkeit an diesem Falle besonders klar in Erscheinung tritt, ergibt also bei einem Wasserstoffüberschuss von 5,5 % eine Ausbeuteerhöhung von

99,69 auf 99,996 %.

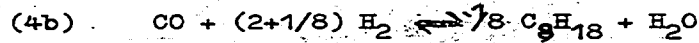
Ein geringer Überschuss an Wasserstoff hat also eine vollständige Verlagerung des Gleichgewichtes nach der rechten Seite herbeigeführt.

Die Berechnungen des Gleichgewichtes für Butan für 180°C lassen also die Wirkung der verschiedenen Änderungen in der Zusammensetzung des Synthesegases auf die Ausbeuten klar erkennen, doch sind die Auswirkungen nur gering, da das Gleichgewicht bei 180°C unter allen in Betracht gezogenen Verhältnissen weitgehend einseitig nach rechts verlagert ist. Die Untersuchung unter Verhältnissen, die von vornherein eine schärfere Auswirkung der Änderungen in der Zusammensetzung des Synthesegases auf die Ausbeute erkennen lassen (Untersuchung des Gleichgewichtes bei höheren Temperaturen) wird in folgendem Abschnitt für Octan durchgeführt.

III.

Die F-Tr-Synthese von Oktan.

Im folgenden wird das Oktan-Gleichgewicht in gleicher Weise wie das Butan-Gleichgewicht untersucht



Reaktionsschema 7

RT	eingebracht	umges.	Erzeugnis
CO	1	-x	1-x
H ₂	17/8	-17/8 x	17/8 (1-x)
C ₈ H ₁₈	-	+1/8 x	1/8 x
H ₂ O	-	+ x	+ x
S	25/8	2 x	25/8 - 2 x

$$(7b) \quad K_p = \frac{(\text{CO})(\text{H}_2)^{17/8}}{(\text{C}_8\text{H}_{18})^{1/8}(\text{H}_2\text{O})(\text{S})^2}$$

$$(8b) \quad K_p = \frac{(1-x)^{17/8} (17/8)^{17/8} (1-x)^{17/8}}{(1/8x)^{1/8} \cdot x \cdot 1/8 \cdot (25-16x)^2}$$

$$(9b) \quad K_p^8 = \frac{17^{17} (1-x)^{25}}{x^9 \cdot (25-16x)^{16}}$$

$$(10b) \quad 8 \log K_p - 17 \log 17 = -25 \log (1-x) - 9 \log x - 16 \log (25-16x)$$

Für 200°C ergibt sich (10 g K_p = - 5,49)

$$8 \log K_p - 17 \log 17 = - 64,838 =$$

$$-25 \log(1-x) - 9 \log x - 16 \log (25-16x)$$

für x = 0,990 0,0000 - 50 + 0,0396 - 15,3904 = - 65,351

x = 0,985 4,2900 - 50 + 0,0594 - 15,4512 = - 61,102

x = 0,988 1,9800 - 50 + 0,0468 - 15,4144 = - 63,388

$$\underline{100 x = 98,95 \%}$$

Für 180°C ergibt sich (log K_p = - 6,31)

$$8 \log K_p - 17 \log 17 = 71,398 =$$

$$25 \log (1-x) - 9 \log x - 16 \log (25-16x)$$

für x = 0,995 14,975 - 75 + 0,0196 - 15,3296 = - 75,335

x = 0,993 21,1275 - 75 + 0,0279 - 15,3462 = - 69,191

$$\underline{100 x = 99,37 \%}$$

Im Vergleich mit Butan:

	<u>Butan</u>	<u>Oktan</u>
200°C	99,42	98,95
180°C	99,69	99,37

Um die Auswirkungen der Änderungen in der Zusammensetzung des Sy-Gases deutlicher in Erscheinung treten zu lassen, als dies bei den sehr hohen Ausbeuten der Fall ist, wird sie (oben bei Butan) das

Oktangleichgewicht bei 622°K = 349°C (10 g $K_p = -1,06$) durchgerechnet.

$$8 \cdot 10 \text{ g } K_p - 17 \cdot 10 \text{ g } 17 = -29,3978 =$$

$$25 \cdot 10 \text{ g } (1 - x) - 9 \cdot 10 \text{ g } x - 16 \cdot 10 \text{ g } (25 - 16x)$$

für $x = 0,80$ $7,5258 - 25 + 0,8694 - 17,3824 = -33,987$
 $x = 0,70$ $11,9275 - 25 + 1,3941 - 18,2380 = -29,916$
 $x = 0,68$ $12,6290 - 25 + 1,5075 - 18,3973 = -29,261$
 durch lineare Interpolation
 $100 x = 68,3 \%$

Reaktionsschema 8 (Oktan 622°K)

RT	eingebracht	umgesetzt	Erzeugnis	%
CO	1	-0,6830	0,3170	18,02
H ₂	2,125	-1,4510	0,6740	38,31
C ₈ H ₁₈	-	+0,0854	0,0854	4,85
H ₂ O	-	+0,6830	0,6830	38,82
S	3,125	1,3656	1,7594	100,00

Einfluß von Inerten (Oktan 622°K)

(1 RT N₂ auf 2 RT CO)

Gl. 10b nimmt folgende Gestalt an:

$$-29,3978 = 25 \cdot 10 \text{ g } (1 - x) - 9 \cdot 10 \text{ g } x - 16 \cdot 10 \text{ g } (29 - 16x)$$

für $x = 0,66$ $13,2875 - 25 + 1,6839 - 20,2522 = -30,282$
 $x = 0,63$ $14,2050 - 25 + 1,8059 - 20,4307 = -29,420$
 $100 x = 62,9 \%$

Reaktionsschema 9 (Oktan 622°K)

(1 RT N₂ auf 2 RT CO)

RT	eingbracht	umgesetzt	Erzeugnis	%
CO	1	-0,629	0,371	15,67
H ₂	2,125	-1,3366	0,7884	33,31
C ₈ H ₁₀	-	+0,0786	0,0786	3,32
H ₂ O	-	+0,629	0,629	26,57
N ₂	0,50	-	0,50	21,13

Einfluß von Wasserdampf (Oktan 622°K)

(1 RT H₂O auf 2 RT CO)

$$-29,398 = 25 \cdot 10 \text{ g } (1-x) - 10 \text{ g } x - 8 \cdot 10 \text{ g } (0,5+x) - 16 \cdot 10 \text{ g } (29-16x)$$

für x = 0,63 14,2050 - 25 + 0,2007 - 0,4246 - 20,4307 = - 31,450

x = 0,58 15,5813 - 25 + 0,2366 - 0,2674 - 20,7186 = - 30,405

x = 0,55 16,3303 - 25 + 0,2596 - 0,1695 - 20,8856 = - 29,465

x = 0,54 16,5700 - 25 + 0,2676 - 0,1362 - 20,9405 = - 29,2391

durch lineare Interpolation

$$100 x = 54,7 \%$$

Reaktionsschema 10 (Oktan 622°K)

(1 RT H₂O auf 2 RT CO)

RT	eingbracht	umgesetzt	Erzeugnis	%
CO	1	-0,547	0,553	17,90
H ₂	2,125	-1,1624	0,9626	38,03
C ₈ H ₁₈	-	+0,0684	0,0684	2,70
H ₂ O	0,5	+0,547	1,047	41,37
S	3,625	-1,094	2,531	100,00

Einfluss von Wasserdampf (Oktan 622°K)

(1 RT H₂O auf 1 RT CO)

$$-29,398 = 25 \log(1-x) - \log x - \log(1,0+x) - 16 \log(33-16x)$$

für $x = 0,50$ $17,4743 - 25 + 0,3010 - 1,4087 - 22,3670 = -31,000$
 $x = 0,46$ $18,3100 - 25 + 0,3372 - 1,3148 - 22,5427 = -30,210$
 $x = 0,42$ $19,6858 - 25 + 0,3767 - 1,2203 - 22,7141 = -29,471$
 $x = 0,41$ $19,2713 - 25 + 0,3872 - 1,1938 - 22,7614 = -29,297$

100 x = 41,6 %

Reaktionsschema 11 (Oktan 622°K)

(1 RT H₂O auf 1 RT CO)

RT	eingebr.	umges.	Erzeugnis	%
CO	1	-0,416	0,584	17,74
H ₂	2,125	-0,884	1,241	37,68
C ₈ H ₁₈	-	+0,052	0,052	1,58
H ₂ O	1,0	+0,416	1,416	43,00
S	4,125	-0,832	3,293	100,00

Einfluss eines Wasserstoffüberschusses (Oktan 622° K)

(0,125 RT H₂ auf 1 RT CO)

Reaktionsschema 12

RT	eingebr.	umges.	Erzeugnis
CO	1,125	- x	1 - x
H ₂	+0,125	- 2,125x	(2,25 - 2,125x)
C ₈ H ₁₈	-	+ 0,125 x	
H ₂ O	-	+ - x	x
S	3,25	- 2 x	3,25 - 2 x

Die Anwendung des MWG gibt:

$$(7c) \quad K_p = \frac{(CO) \cdot (H_2)^{17/8}}{(C_8H_{18})^{1/8} (H_2O)(S)^2} = \frac{(1-x)(0,250 - 2,125x)^{17/8}}{(0,125x)^{1/8} \cdot (3,25 - 2x)^2}$$

$$(9c) \quad K_p^8 = \frac{(1-x)^8 (18/17 - x)^{17} \cdot 17^{17}}{x^9 \cdot (26 - 16x)^{16}}$$

$$K_p^8 = 17^{17} \cdot \frac{(1-x)^8 (18/17 - x)^{17}}{x^9 (26 - 16x)^{16}}$$

$$(10c) \quad 8 \cdot 10 \text{ g } K_p - 17 \cdot 10 \text{ g } 17 = 29,398 =$$

$$= 8 \cdot 10 \text{ g } (1-x) + 17 \cdot 10 \text{ g } (1,0588 - x) - 9 \cdot 10 \text{ g } x - 16 \cdot 10 \text{ g } (26 - 16x)$$

$$\text{Für } x = 0,70 \quad - 4,1830 - 7,5676 + 1,3941 - 18,7242 = - 29,081$$

$$x = 0,72 \quad - 4,4227 - 7,9910 + 1,2840 - 18,5723 = - 29,703$$

$$x = 0,71 \quad - 4,3008 - 7,7758 + 1,3387 - 18,6486 = - 29,387$$

$$100 x = 71,0 \%$$

Reaktionsschema 13 (Oktan 622°K)
(0,125 RT H₂-Überschuss auf 1 RT CO)

RT	eingebr.	umges.	Erzeugnis	%
CO	1	-0,710	0,290	15,85
H ₂	2,125	-1,5088	0,7412	40,50
C ₈ H ₁₈	+0,125	+0,0888	0,0888	4,85
H ₂ O	-	+0,710	0,710	38,80
S	3,25	-1,4200	1,8300	100,00

Einfluß eines CO-Überschusses im Sy-Gas.
(H₂ : CO = 1,70; Oktan 622°K)

Reaktionsschema 14

RT	Eingebracht	umgesetzt	Erzeugnis
CO	1	- x	1 - x
H ₂	1,70	-2,125x	1,70-2,125x
C ₈ H ₁₈	-	+0,125x	0,125x
H ₂ O	-	+ x	x
S	2,70	- 2 x	2,70 - 2 x

$$(7c) \quad K_p = \frac{(CO)(H_2)^{17/8}}{(C_8)^{1/8}(H_2O) \cdot S^2} = \frac{(1-x)(1,70 - 2,125x)^{17/8}}{(0,125x)^{1/8} \cdot x \cdot (2,70 - 2,125x)^{16}}$$

$$K_p^8 = \frac{17^{17} \cdot (1-x)^8 (0,8 - x)^{17}}{x^9 \cdot (21,6 - 16x)^{16}}$$

(10c) $8 \cdot 10 \text{ g } K_p - 17 \cdot 10 \text{ g } 17 = - 29,398 =$
 $= 8 \cdot 10 \text{ g } (1-x) + 17 \cdot 10 \text{ g } (0,8 - x) - 910 \text{ g } x - 16 \cdot 10 \text{ g } (21,6 - 16x)$
 für $x = 0,60 \quad - 3,1832 - 11,7805 + 1,9962 - 17,2672 = 30,235$
 $x = 0,57 \quad - 2,9320 - 10,8511 + 2,1969 - 17,5393 = - 29,126$
 $x = 0,58 \quad - 3,0144 - 11,1792 + 2,1494 - 17,4500 = - 29,514$
 durch lineare Interpolation
 $x = 0,577$

Ausbeute bezogen auf Wasserstoff: 72,1 %,
(d.h. die Menge Wasserstoff, die aus 100 Raumteilen des mit dem Sy-Gas eingebrachten Wasserstoffs bei der Synthese umgewandelt wurde.)

Reaktionsschema 15 (Oktan 622°K)
(H₂ : CO = 1,70)

RT	eingebracht	umgesetzt	Erzeugnis	%
CO	1,00	-0,577	0,423	27,36
H ₂	1,70	-1,226	0,474	30,66
C ₈ H ₁₈	-	+0,072	0,072	4,68
H ₂ O	-	+0,577	0,577	37,30
S	2,70	-1,154	1,546	100,00

IV. Ergebnis der Berechnungen.

Die Berechnungen hatten die Aufgabe, die KW-stoffsynthese nach Fisscher-Tropsch vom Standpunkt der Thermodynamik, also des chemischen Gleichgewichts zu untersuchen und insbesondere die Einflüsse aufzuzeigen, die die Beschaffenheit und Zusammensetzung des Sy-Gases auf Zusammensetzung des Erzeugnisses und die Ausbeute auszuüben. Die Rechnung, deren allgemeine Grundlagen ausführlich begründet werden, wurde für Butan für 180°C für Oktan bei 622°K durchgeführt. Qualitativ sind die Ergebnisse in beiden Fällen die gleichen. Quantitativ geben die Berechnungen für Oktan infolge der Lage des Gleichgewichtes bei höherer Temperatur einen sinnfälligen Ausdruck der Erscheinungen.

Das Ergebnis der Berechnungen für Oktan 622°K ist in der Zahlentafel 4 zusammengefaßt (S.20). Die Berechnung des Gleichgewichtes wurde für 6 Fälle vorgenommen:

- 1.) reines Synthesegas mit äquivalenten Mengen:
1 RT CO : 17/8 RT H₂
- 2.) Zusatz von Stickstoff (0,5 RT auf 1 RT CO)
entsprechend 13,8 % N₂ i. 100 RT Sy.Gas
- 3.) Zusatz von Wasserdampf
0,5 RT H₂O auf 1 RT CO entsprechen einem Taupunkt des Sy-Gases von 59°C
- 4.) Zusatz von Wasserdampf, doppelte Menge.
1 RT H₂O auf 1 RT CO entsprechen einem Taupunkt des Sy-Gases von 64°C
- 5.) Wasserstoffüberschuß
1 Teil auf 17 Teile H₂ entsprechen 5,9 % H₂-Überschuß
- 6.) Kohlenoxydüberschuß
H₂ : CO = 1,70 entsprechend 0,8 Aequiv. H₂ auf
1 Aequiv. CO.

Aus der Zahlentafel 4 sind die Auswirkungen der Zusammensetzung des Synthesegases klar erkennbar:

- 1.) reines Synthesegas mit äquivalenten CO und H₂ Mengen gibt bei der hohen Temp. von 622°K eine Ausbeute von 68,3 %.
273
349°C.

Zahlentafel 4 Oktan 622°K

	Aequiv.	13,8%N ₂	H ₂ O TP.59°C	H ₂ O TP.64°C	5,5% H ₂ - Übersch.	H ₂ :CO= 1,70
<u>Sy. Gas</u>						
CO	1	1	1	1	1	1
H ₂	2,125	2,125	2,125	2,125	2,25	2,125.0,8
<u>unges.</u>						
CO	0,683	0,629	0,547	0,416	0,710	0,577
H ₂	1,451	1,337	1,162	0,884	1,5088	1,226
<u>Erzeugnis:</u>						
RT CO	0,317	0,371	0,453	0,584	0,290	0,423
RT H ₂	0,674	0,788	0,963	1,241	0,741	0,474
RT C ₈	0,0854	0,0786	0,0684	0,052	0,0888	0,072
RT H ₂ O	0,683	0,629	1,047	1,416	0,710	0,577
RT N ₂	-	0,500	-	-	-	-
RT S	1,759	2,376	2,531	3,293	1,830	1,546
<u>Erzeugnis:</u>						
% CO	18,0	15,7	17,9	17,7	15,8	27,4
% H ₂	38,3	33,3	38,0	37,7	40,5	30,6
% C ₈	4,9	3,3	2,7	1,6	4,9	4,7
% H ₂ O	38,8	26,6	41,4	43,0	38,8	37,0
% N ₂	-	21,1	-	-	-	-
S	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
<u>Ausbente:</u>						
%	68,3	62,9	54,7	41,6	71,0	57,7 (72,1)+)

+) auf H₂ bezogen.

- 2.) Ein Gehalt des Synthesegases an Inerten (13,8 % N_2) bewirkt eine Senkung der Ausbeute von 68,3% auf 62,9%, tritt also klar in Erscheinung.
- 3.) Dem Gehalt des Sy.Gases an Wasserdampf kommt eine spezifische Wirkung zu. Bereits bei einem Taupunkt des Sy.Gases von $59^\circ C$ entsprechend einem Wasserdampfgehalt des Sy.Gases von 13,8 Teilen in 100 Teilen fällt die Ausbeute auf 54,7 % gegenüber 62,9 % bei dem gleichen Gehalt an Stickstoff anstelle von Wasserdampf und 68,3 % bei reinem Sy-Gas.
- 4.) Wird die Wasserdampfmenge auf das Doppelte erhöht - TP. $64^\circ C$ - so sinkt die Ausbeute auf 41,6 %, also rund um ein Drittel gegenüber reinem Sy-Gas.
- 5.) Bereits ein geringer Wasserstoffüberschuß macht sich in der Verbesserung der Ausbeute bemerkbar: 71,0 % gegen 68,3 % bei äquivalenter Menge.
- 6.) Bei einem Kohlenoxydüberschuß im Sy-Gas entsprechend einem Verhältnis von $H_2 : CO = 1,70$ d.h. einem Verhältnis von

1 Äquiv. CO zu 0,8 Äquiv. H_2

tritt natürlicher Weise eine Verringerung der Ausbeute, bezogen auf Kohlenoxyd ein, dagegen erfährt die Ausbeute bezogen auf Wasserstoff eine Erhöhung auf 72,1 % gegenüber 68,3 % bei äquiv. Mengen CO und H_2 im Sy-Gas. Immerhin spricht die Ausbeute auf einen CO-Überschuß nur in beschränkterem Maße an gegenüber einem Wasserstoffüberschuß, der bereits in geringen Mengen ausbeutefördernd wirkt.

Mit diesen Feststellungen sind die wesentlichsten Ergebnisse der Berechnungen erfaßt.

V. Zusammenfassung.

- 1.) Es werden die Gleichgewichtskonstanten für die Produkte der F-Tr-Synthese (Grenzkohlenwasserstoffe) und ihre Temperaturabhängigkeit angegeben.
- 2.) Es wird eine Rechenmethode entwickelt, die die Berechnung der Gleichgewichte und die rechnerische Erfassung der verschiedenen Einflüsse der Zusammensetzung des Sy-Gases in einfacher Weise gestattet: Reaktionsschema - logarithmische Gleichungen.
- 3.) Das Gleichgewicht der Butansynthese wird bei verschiedenen Temperaturen untersucht und die Einflüsse der Änderungen in der Zusammensetzung des Sy-Gases (Inerte, Wasserdampfgehalt, Wasserstoff- bzw. Kohlenoxydüberschuß) bei 180°C berechnet.
- 4.) Das Gleichgewicht der Oktansynthese wird gleichfalls bei verschiedenen Temperaturen untersucht und die Einflüsse der Änderungen in der Zusammensetzung des Sy-Gases (Inerte, Wasserdampfgehalt, Wasserstoff- bzw. Kohlenoxydüberschuß) bei 622°K berechnet und die Versuchsergebnisse zusammengefaßt erörtert.

Essen, den 19. Februar 1944.

gez. Dolch