

THE SYNTHESIS OF H.C.⁸ AND CHEMICALS FROM

CO AND H₂

SECTION Ib

ATTACHMENT

43 GERMAN DOCUMENTS

I. B. 1.

Thermodynamische Aussagen über Bildung und Beständigkeit
von Kohlenwasserstoffen.

Spezielle Berücksichtigung von CO-H₂-Gas.

Die Aussagen werden abgeleitet aus den in den Kurvenblättern 1-7 dargestellten freien Bildungsenergien ¹⁾. Die Differenz der Bildungsenergien gibt an, ob eine Reaktion stattfinden kann oder nicht. Ist die Differenz Null, so herrscht gerades Gleichgewicht (Gleichgewichtskonstante = 1).

Da die Verhältnisse unter Druck darzustellen, wurde die ähnliche Art, die freie Energie auf Atmosphärendruck zu beziehen, erweitert und neben der üblichen freien Energie bei 1 at² auch die freie Energie bei 100 at² dargestellt. Ist die freie Energie bei 100 at² gleich Null, so ist die entsprechend aufgefasste Gleichgewichtskonstante 100 K_p, wie sonst gleich 1; entsprechend aufgefasst heißt, das 100 at als Einheit des Drucks zu nehmen sind.

Beispiel:

| | | | | |
|-------------|-------|------------------------------|---|------|
| Methan | 25 at | F _{Meth.} | = | 0,25 |
| Wasserdampf | 25 at | F _{H₂O}} | = | 0,25 |
| Kohlenoxyd | 50 at | F _{CO}} | = | 0,5 |
| Wasserstoff | 50 at | F _{H₂}} | = | 0,5 |

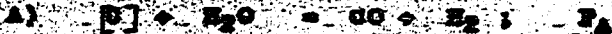
$$100 K_p = \frac{0,25 \cdot 0,25}{0,5 \cdot 0,5} = 1 \quad (\text{freie Energie bei } 100 \text{ at}^2 = 0)$$

Das Nullwerden der freien Energie bei 100 at² bedeutet also mittleren Umsatz unter 100 at Druck.

Blatt 1 mit die Bildungsenergien bei 1 at für einige Kohlenwasserstoffe und für Äthylen an (bezogen auf 1 C-Atom): F_{Bild}/kcal.



Um die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe aus CO, H₂-Gemischen zu berechnen, dienen die Kurven A und B. Kurve A gibt die freie Energie der Reaktion A

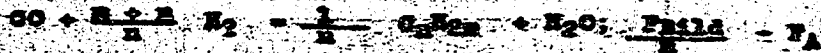
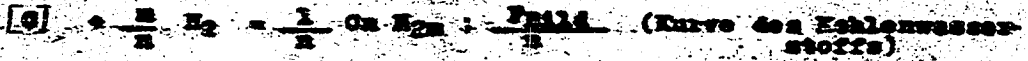


1) Die freien Bildungsenergien sind entnommen aus: Parks u. Huffman, Free energies of some organic compounds New York 1932.

70773

Die freie Energie der Synthese eines Kohlenwasserstoffes aus $\text{CO} + \text{H}_2$ ist gleich der Differenz der Kurve des Kohlenwasserstoffes gegen die Kurve A. Der Kohlenwasserstoff kann gebildet werden, solange seine Kurve unterhalb der Kurve A verläuft.

Beweis:



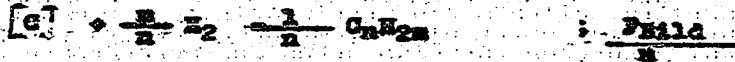
Die Synthesformel ist hier auf 1 Atom C bezogen. Auf 1 Molekül bezogen lautet die Formel:



Der mit dem CO eingebrachte Sauerstoff erscheint hier als Wasser. Er könnte auch als CO_2 erscheinen. Die freie Energie dieser Reaktion ergibt sich durch Differenz gegen die Kurve B, die der Reaktion B entspricht:



Beweis:



subtra-
hieren



Anwendungen.

Aus Blatt 1 kann unmittelbar abgelesen werden, dass alle Kohlenwasserstoffe unterhalb gewisser Temperaturen sich aus $\text{CO} + \text{H}_2$ bilden können. Die Grenstemperaturen, wo die freie Energie gleich Null wird, sind folgende:

Nullstellen der freien Energie bei 1 at.

K.W.-Synthese aus $\text{CO} + \text{H}_2$ Temperaturen.

| Kohlenwasserstoff | Reaktion auf | | Reaktion auf | |
|-------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|
| | $\text{KV} + \text{H}_2\text{O}$ | | $\text{KV} + \text{CO}_2$ | |
| | $^{\circ}\text{K}$ | $^{\circ}\text{C}$ | $^{\circ}\text{K}$ | $^{\circ}\text{C}$ |
| n-Paraffin | 675 | 400 | 725 | 450 |
| Ethan | 900 | 625 | 920 | 645 |
| Ethylen | 655 | 380 | 820 | 445 |

Weiterhin gibt der Schnittpunkt der Äthylenkurve mit der Äthanekurve die Nullstelle der Äthandehydratierung



bei 1 at zu 1000° K = 805°C.

Blatt 2 gibt die freie Bildungsenergie derselben Kohlenwasserstoffe bei 100 at. Gegenüber Blatt 1 sind die Kurven um

$$P_{100 \text{ at}} - P_1 \text{ at} = \Delta Y \cdot RT \ln 100 = \Delta Y \cdot T \cdot 4,575 \cdot 2$$

Kalorien verschoben. Dabei ist ΔY die Änderung der Molsahl im Gas.

ΔY ist für Paraffinkohlenwasserstoffe = 1, denn

$$\left[\frac{C}{G} \right] + \frac{n+1}{2} H_2 = \frac{1}{2} C_n H_{2n} + 2 ; \Delta Y = 1$$

Für Äthylen ist $\Delta Y = -\frac{1}{2}$.

Für Olefine und Naphthene allgemein ist $\Delta Y = \frac{n-1}{2}$.

Für Benzol ist $\Delta Y = -\frac{1}{2}$.

Für die Kurven A und B ist $\Delta Y = -1$.

Durch den Einfluß des Druckes ergibt sich schon eine erhöhte Beständigkeit der Kohlenwasserstoffe gegenüber C und H_2 . Die Bildungstendenz aus $CO + H_2$ -Gemischen ist noch mehr vergrößert, da die Kurven A und B nach der entgegengesetzten Richtung verschoben sind. Die Grenztemperaturen sind daher bei 100 at bedeutend höher.

Nullstellen der freien Energie bei 100 at.

K.W. - Synthese aus $CO + H_2$ Temperaturen.

| Kohlenwasserstoff | Reaktion auf $H_2 + H_2O$ | | Reaktion auf $H_2 + CO_2$ | |
|-------------------|---------------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| | $^{\circ}K$ | $^{\circ}C$ | $^{\circ}K$ | $^{\circ}C$ |
| n-Öktan | 975 | 700 | 1000 | 725 |
| Ethan | ca. 1300 | ca. 1000 | ca. 1300 | ca. 1000 |
| Äthylen | 965 | 670 | 985 | 710 |

Blatt 3 und Blatt 4 geben die freie Bildungsenergie von Benzol und Cyclohexan an.

Nullstellen der freien Energie bei 1 at.
Temperaturen.

| | CO-H ₂ -Synthese auf KW + H ₂ O | | CO-H ₂ -Synthese auf KW + CO ₂ | | Hydrierung Dehydrierung | |
|------------|--|-----|---|-----|----------------------------|-----|
| | °K | °C | °K | °C | °K | °C |
| Benzol | 710 | 495 | 770 | 495 | } 545 | 270 |
| Cyclohexan | 660 | 385 | 725 | 440 | | |

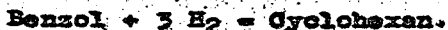
Nullstellen der freien Energie bei 100 at.
Temperaturen.

| | CO-H ₂ -Synthese auf KW + H ₂ O | | CO-H ₂ -Synthese auf KW + CO ₂ | | Hydrierung Dehydrierung | |
|------------|--|-----|---|-----|----------------------------|-----|
| | °K | °C | °K | °C | °K | °C |
| Benzol | 1005 | 730 | 1040 | 765 |) 760 | 485 |
| Cyclohexan | 935 | 660 | 970 | 695 | | |

Thermodynamisch ist also die Bildung von Benzol, wie auch von Cyclohexan aus CO-H₂ bei 1 at bis zu ca. 400°C, bei 100 at bis zu ca. 700°C möglich.

Der Schnittpunkt der Benzol- und Cyclohexankurve ergibt die Nullstelle der freien Energie für die wechselseitige Hydrierung - Dehydrierung.

Beispiele für das Gleichgewicht:



| Nullstelle °C | freie Energie bei 1 at | | freie Energie bei 100 at | | |
|-------------------|---------------------------|------|-----------------------------|--------|-------|
| | 270° | | 485° | | |
| Beispiel | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| Partial- druck | Benzol | 1 at | 0,2 at | 100 at | 80 at |
| | Cyclohexan | 1 at | 0,4 at | 100 at | 40 at |
| | Wasserstoff | 1 at | 0,8 at | 100 at | 80 at |
| Gesamtdruck | 3 at | 2 at | 300 at | 200 at | |

Blatt 5 und 6 geben die freien Bildungsenergien einiger Olefine an. Die Kurven der Olefine schneiden sich untereinander bei 415°C (bei 1 at) d.h. unterhalb dieser Temperatur besteht Polymerisationsmöglichkeit darüber Dissoziationsmöglichkeit. Mit höherem Druck

1) in dicht beieinanderliegenden Punkten.

verschieben sich die Schnittpunkte (Nullstellen der freien Energie der Polymerisation) zu höheren Temperaturen z.B. 760 - 780° bei 100 at.

Gegenüber den gesättigten Kohlenwasserstoffen gleicher Anzahl C-At. verlaufen die Olefinkurven flacher und liegen in gewöhnlichen Temperaturgebiet höher, sodaß bei höheren Temperaturen die freie Energie der Dehydrierung Null wird, d.h. oberhalb dieser Temperatur können die Paraffine dehydrieren zu Olefinen.

Beispiele

Nullstelle der freien Energie bei 1 at

- Ethan zu Äthylen
- Butan zu Butylen
- Okтан zu Oktylen

- 805°C
- 725°C
- 550°C.

Wie das Beispiel mit Okтан zeigt, rückt die Dehydrierungstemperatur der Paraffine von C₈ an schon in das Gebiet der Kracktemperaturen.

Durch Druck (Blatt 6) bei Anwesenheit von Wasserstoff 1) wird die Dehydrierungstemperatur erheblich erhöht, bei Okтан auf über 800° C, bei den kleineren Paraffinen weit höher, sodaß die Paraffine unter Wasserstoffdruck gegenüber der Dehydrierung absolut stabil sind.

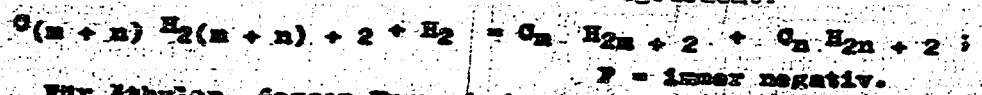
Bildung aus CO-H₂

Aus CO-H₂-Gemischen können sich Olefine bei 1 at bei Temperaturen unterhalb 360°C (KW + H₂O) bzw. 440°C (KW + CO₂) bilden. Bei 100 at geht der Temperaturbereich der Bildung sogar bis ca. 700°C.

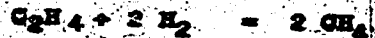
Aussagen über Spaltungen und Kondensationen.

a) In Anwesenheit von Wasserstoff.

Der parallele Verlauf der Paraffin-Kurven auf Blatt 1 und 2 zeigt, daß die Spaltung eines Paraffines in kleinere bei allen Temperaturen und Drucken eine Verminderung der freien Energie einbringt (also möglich ist); in Formeln ausgedrückt:



Für Äthylen, dessen Kurve bei gewöhnlichen Temperaturen oberhalb der Methankurve liegt, folgt aus dem flacheren Verlauf seiner Kurve, daß die bei gewöhnlicher Temperatur vorhandene Tendenz zur Spaltung:



oberhalb einer Temperatur von ca. 1500° sich umkehren muß Tendenz zur Kondensation von Methan zu Äthylen.

1) Anwesenheit von Wasserstoff ist bei diesen Betrachtungen von Anfang an vorausgesetzt, da von der Bildungsenergie aus C und H₂ ausgegangen wird.

Ähnliches gilt für die etwas tiefer als Äthylen liegende und noch flacher verlaufende Benzolkurve. Die Kondensation von Methan zu Benzol kann oberhalb 1100°C, die Kondensation von Äthan zu Benzol schon oberhalb 600°C eintreten (Blatt 5).

Die Kondensation von Äthylen zu Benzol kann bei allen Temperaturen sowohl bei 1 at als auch bei 100 at eintreten, da die Äthylenkurve immer über der Benzolkurve liegt.

b) In Abwesenheit von Wasserstoff.

Hier ist vor allem die Spaltung von Paraffin in Olefin + Paraffin zu betrachten.



Da bei der Reaktion Wasserstoff weder verbraucht noch frei wird, spielt seine Anwesenheit dafür keine Rolle und die freie Energie kann aus den Bildungsenergiekurven abgeleitet werden. Dabei ist zu beachten, daß die Kurven die freie Bildungsenergie pro 1 C-Atom F'_{Bild} anzeigen.

$$F'_{Bild} = \frac{F_{Bild}}{n} \quad (n = \text{Zahl der C-Atome im Molekül})$$

Die freie Energie der Spaltung F_{Spalt} ergibt sich bezogen auf 1 Molekül Paraffin zu

$$F_{Spalt} = F_{Bild, C_n \text{ Olefin}} + F_{Bild, C_m \text{ Paraffin}} - F_{Bild, C_{(m+n)} \text{ Paraffin}}$$

Bezogen auf 1 Atom C wird die eingeklammerte Summe der freien Bildungsenergien durch den Mittelwert der jeweils auf 1 Atom C bezogenen Größen, also ersetzt

$$F_{Spalt} = \frac{m F'_{Bild, C_n \text{ Olefin}} + n F'_{Bild, C_m \text{ Paraffin}}}{m+n} - F'_{Bild, C_{(m+n)} \text{ Paraffin}}$$

Beispiel 1.

Zerfall und Synthese von Butan.



Für die Zerfallprodukte ist die Mittelkurve M 2 (Blatt 1, 2 und 5) maßgebend. Die Mittelkurve schneidet die Butankurve bei 345°C, also kann oberhalb 345°C Zerfall, unterhalb 345°C Synthese (Alkylierung) stattfinden. Unter 100 at-Druck liegt die Grenztemperatur bei 620°C.

Beispiel 2.

Zerfall und Synthese von Octan (Alkylierung).



Die Mittelkurve für Butan + Äthylen ist mit M 4 bezeichnet (Blatt 5,6). Bei 1 at schneidet sie die Octankurve bei 250°C, also kann oberhalb 250°C Zerfall, unterhalb 250°C Synthese eintreten. Unter 100 at liegt der Schnittpunkt bei 510°C.

Die beiden Beispiele zeigen, daß wenigstens die niedere Paraffine gegen einen Bruch in der Mitte ziemlich stabil sind, daß vielmehr bis zu Temperaturen von 200-300° die Synthese aus Paraffin + Olefin (Alkylierung) möglich ist.

Beispiel 3.

Zerfall von n-Oktan in Olefin + Paraffin allgemein
(Blatt 7).

Die je nach der Bruchstelle verschiedenen Spaltstücke von n-Oktan sind in Blatt 7 verglichen. Die meiste Verminderung der freien Energie bringt die Spaltung in Heptylen + Methan oder Hexylen + Athan. Diese Spaltung ist schon von 160°C an möglich. Spaltung zu einem größeren Paraffin und einem entsprechend kleineren Olefin bringt weniger Gewinn an freier Energie. Die Unterschiede sind aber nicht sehr erheblich.

In Abwesenheit von Wasserstoff kommen außer diesen Reaktionen, die ohne Beteiligung von Wasserstoff verlaufen, auch die mit Wasserstoffaustritt verbundenen Reaktionen in Betracht.

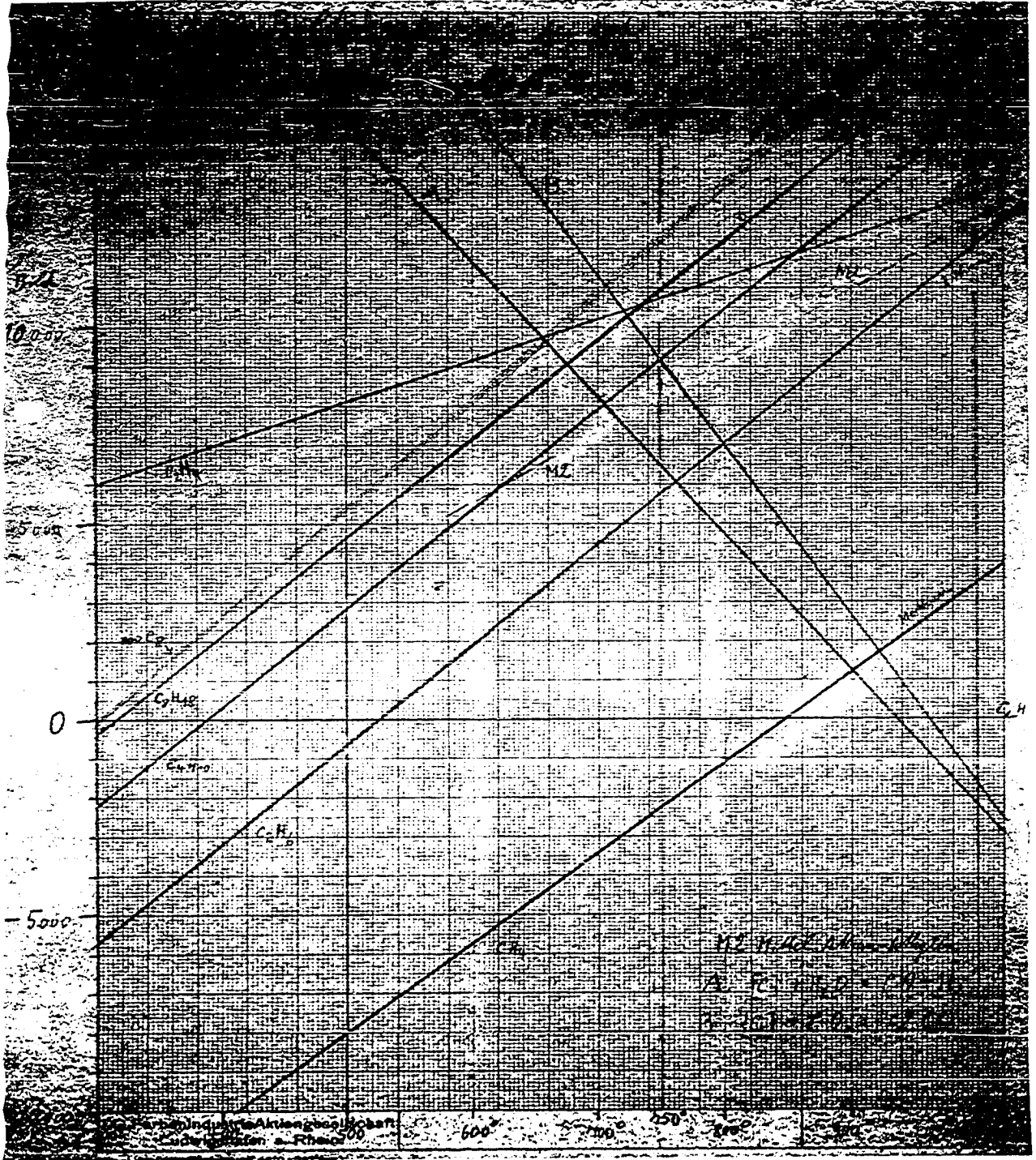
Zu nennen sind die bereits als Reaktion in Gegenwart von Wasserstoff angeführten Kondensationen, wie Athylen und Athan zu Benzol.

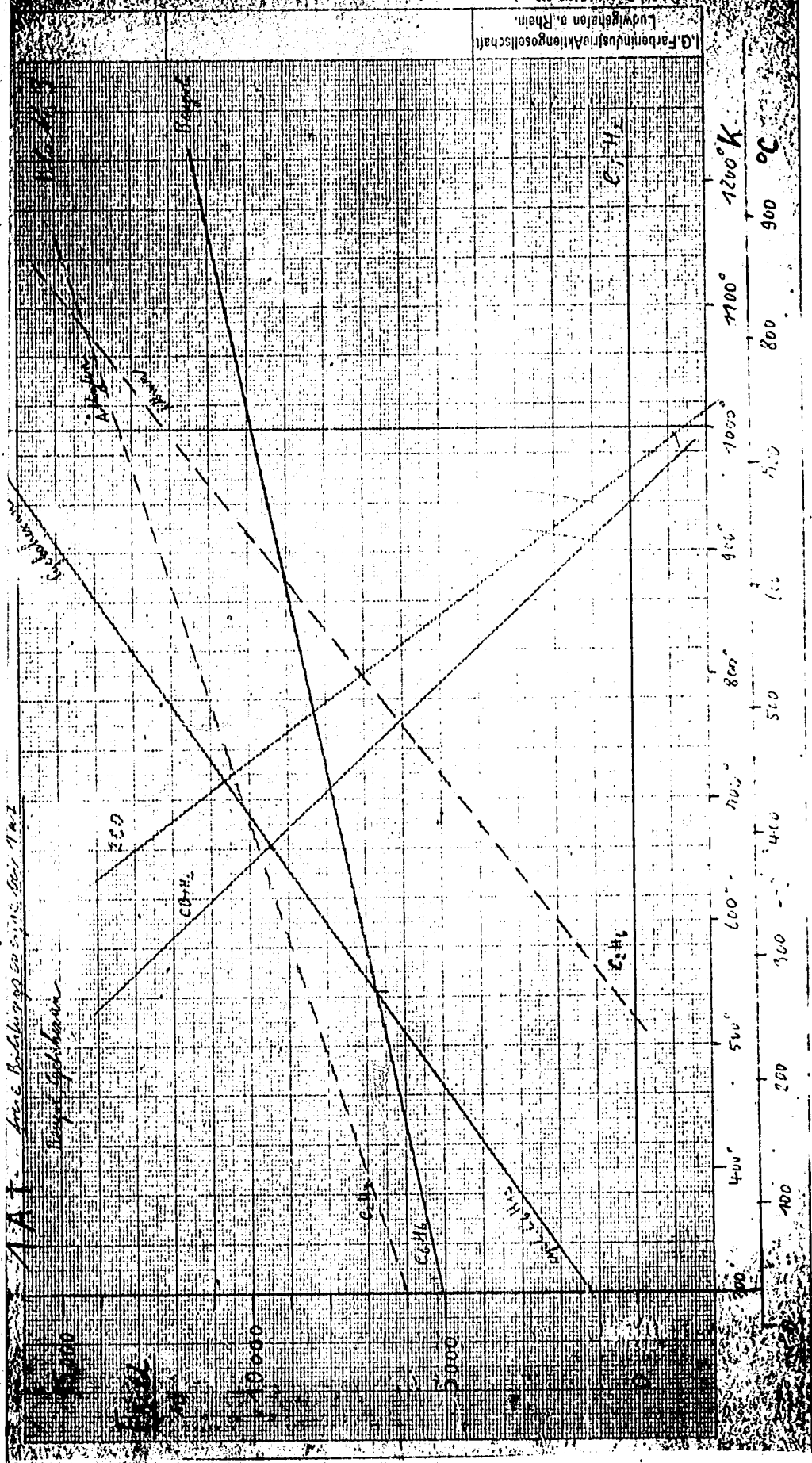
Ferner sind bei hohen Temperaturen Spaltungen möglich. Von Blatt 1 kann die Spaltung von n-Oktan zu Athylen nach der Formel



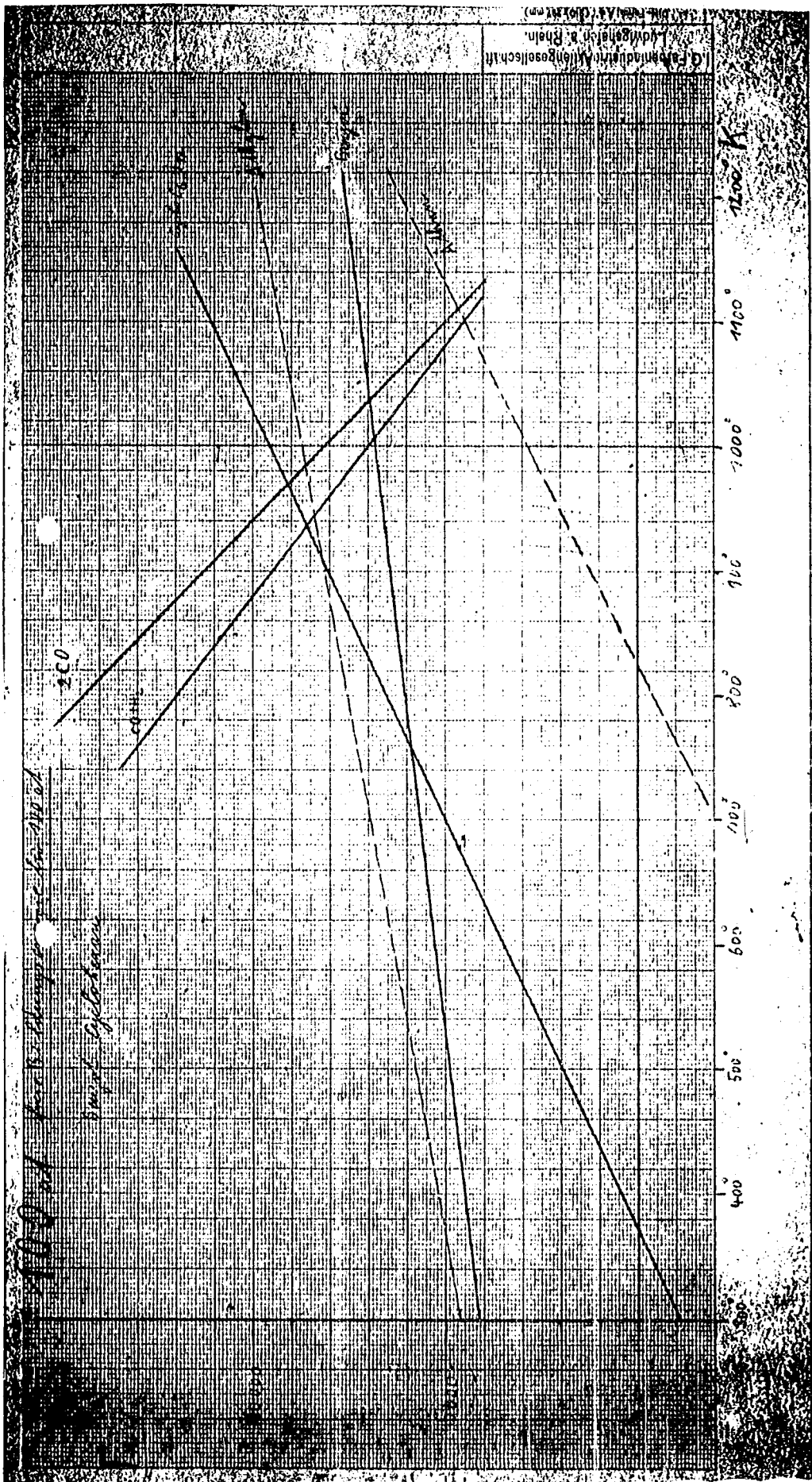
als Differenz der Athylen- und Oktankurve abgelesen werden. Die Spaltung ist bei 1 at von 460°C ab möglich.

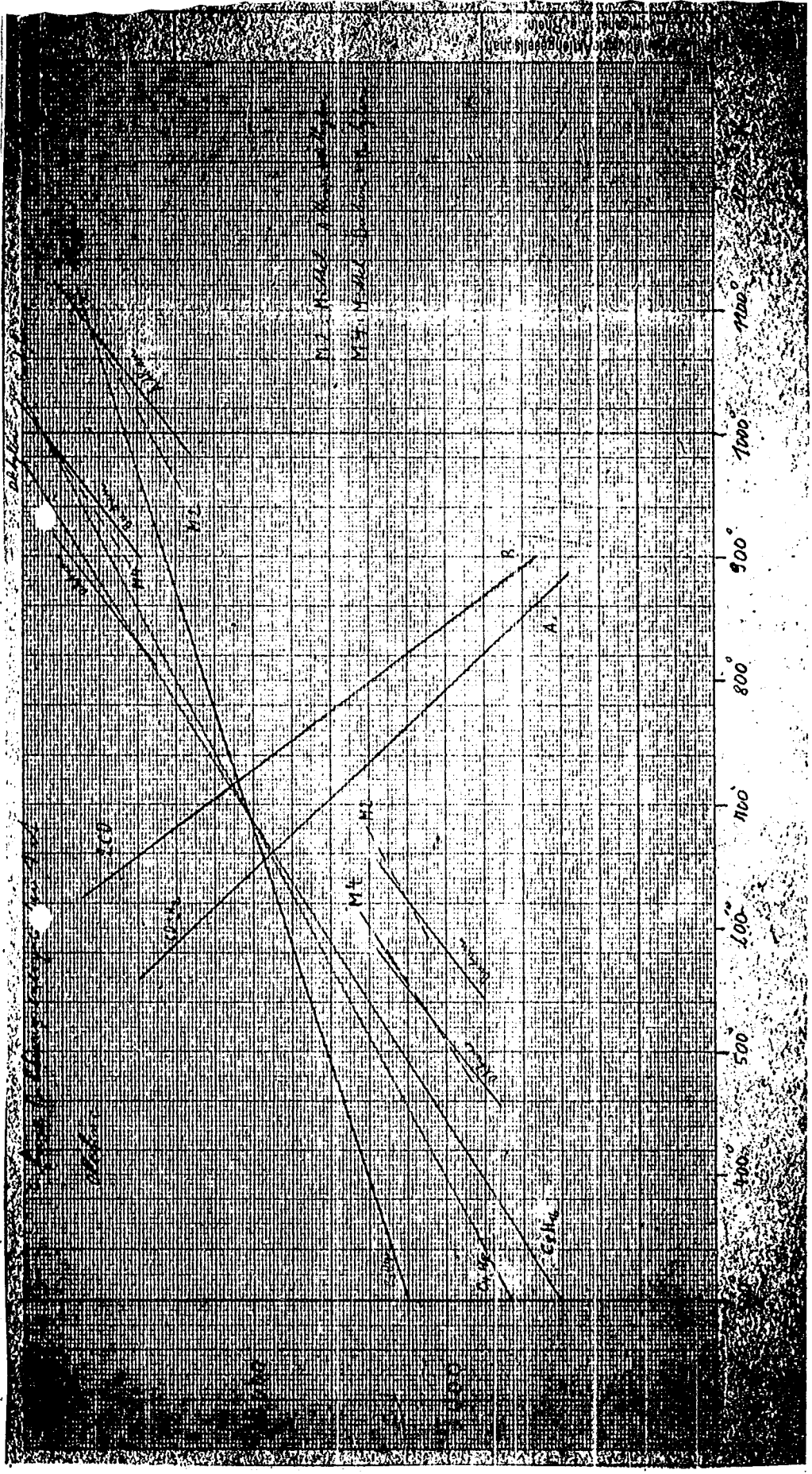
gez. Schneider

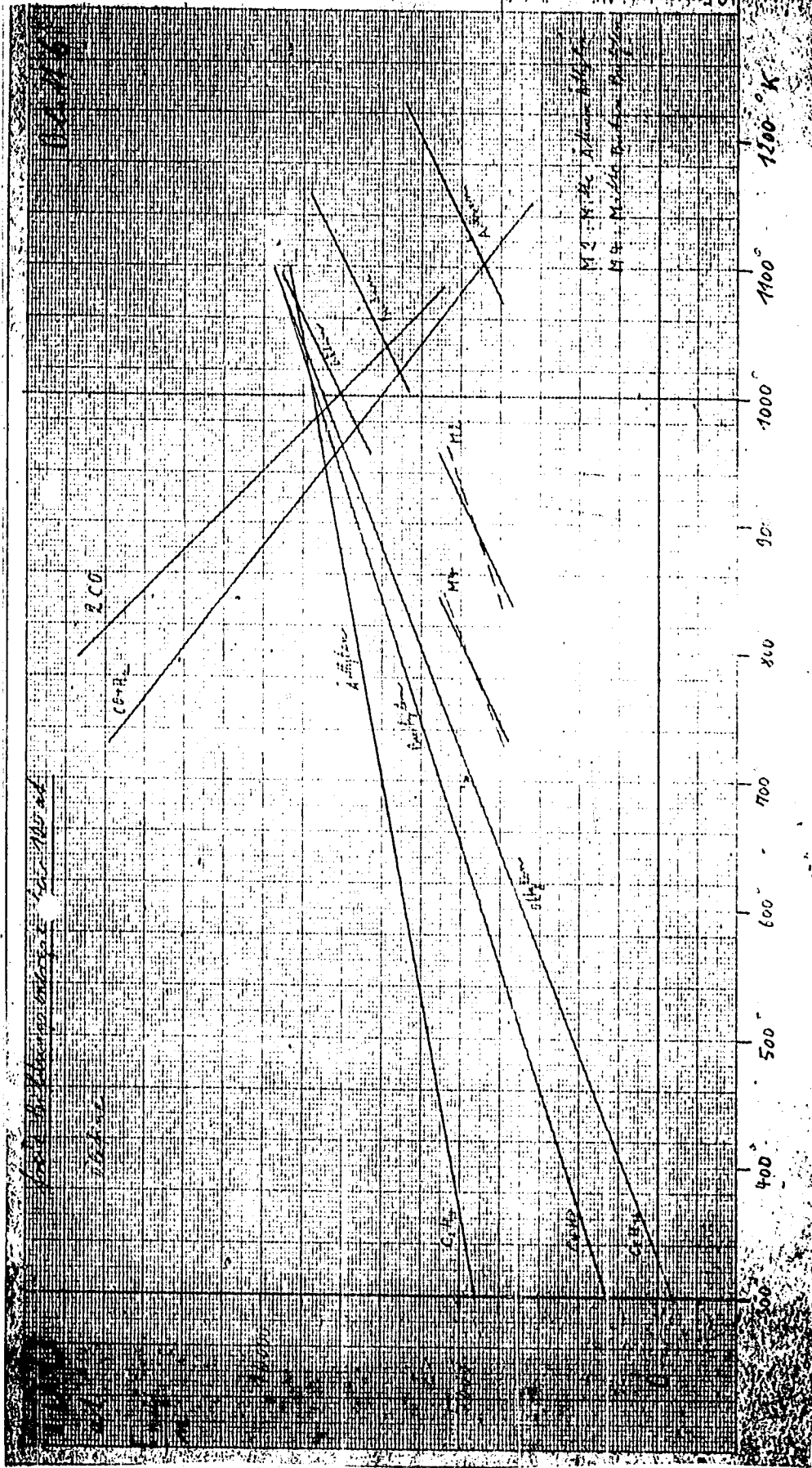




D. Fabrikanten-Mittelgesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.
(in der Rheinl. Industrie-Genossenschaft)



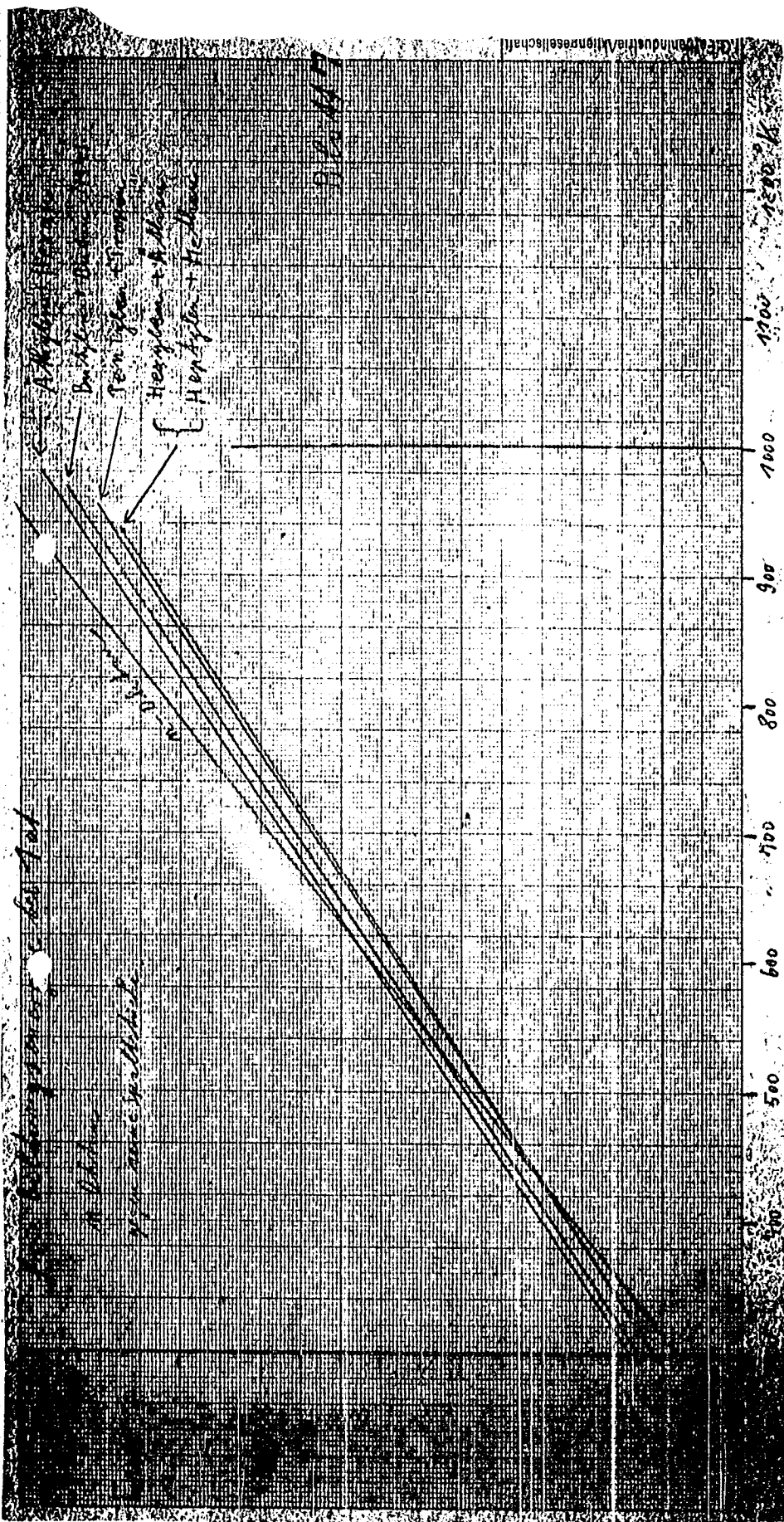




Graph showing curves for various chemical compounds plotted against temperature (K) and another variable (T).

Temperature (K)

400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200 K



1. Kuppel

2. Kuppel

3. Kuppel

4. Kuppel

500 600 700 800 900 1000 1100 1200 1300 1400 1500