

Thermodynamische Gleichgewichte von Kohlenwasserstoffreaktionen in Anwendung auf die destruktive Hydrierung. III.

Von Dr. habil. GEORG R. SCHULTZE.

(Eingeg. 26. Februar 1936.)

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.

Zwei vorausgehende Arbeiten¹⁾²⁾ hatten die Anwendung thermodynamischer Gleichgewichtsbestimmungen auf den Spaltprozeß zum Gegenstand. Ausdrücklich hervorgehoben wurden die Einschränkungen, die für die thermodynamische Betrachtung dieses eigentlich kinetischen Problems gelten. Handelt es sich doch bei der Spaltung mehr um die Ausbildung eines Energiegefälles als um die Einstellung eines endgültigen Gleichgewichtes.

Demgegenüber findet bei der destruktiven Hydrierung, die erfahrungsgemäß als eine Kombination von Spaltung und Hydrierung anzusehen ist, eine mehr oder minder vollständige Einstellung des Gleichgewichtes wenigstens bei denjenigen Reaktionen statt, die einer echten Hydrierung, also der Anlagerung von Wasserstoff bei sonst unverändertem Molekülgerüst, entsprechen. Das ergibt sich aus der Untersuchung isolierter Hydrierungsreaktionen, sowie aus der quantitativen Deutung des technischen Wasserstoffverbrauchs, der bei steigendem Partialdruck unter sonst gleichen Versuchsbedingungen absolut wächst, prozentual dagegen stetig abnimmt³⁾. Während also die eigentlichen Spaltreaktionen auch bei der destruktiven Hydrierung irreversibel verlaufen, sind die reinen Hydrierungsreaktionen reversibel. Damit erhält eine thermodynamische Behandlung des Hydrierungsprozesses ihre große praktische Bedeutung. Soweit nicht ausdrücklich auf andere Arbeiten Bezug genommen wird, dient wiederum das in dem Werk von Parks und Huffman⁴⁾ kritisch gesichtete Zahlenmaterial sowie die dort gebrauchte Zeichensprache als Grundlage unserer Betrachtungen.

Hydrierungsgleichgewichte aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Wie bei der Wärmespaltung so ist auch bei der destruktiven Hydrierung an erster Stelle eine Umwandlung der thermodynamisch und praktisch unbeständigsten Verbindungen, nämlich der Aliphaten, zu erwarten. Ein Einfluß des Wasserstoffs auf die Zersetzungsreaktion der Paraffine ist kaum zu erwarten. Tatsächlich findet man zu Beginn der Einwirkung eine Hemmung der Spaltreaktion⁵⁾; sie dürfte dadurch zu erklären sein, daß sich bei der Hydrierung geringere Mengen an Olefinen bilden als bei der Spaltung⁶⁾. Daß die Spaltung hauptsächlich nach dem Schema

$C_{m+n}H_{2(m+n)+2} + H_2 = C_mH_{2m+2} + C_nH_{2n+2} \cdot F = -14700 + 1,0 T^\circ$ in der Gasphase, d. h. wenigstens bis zum „Mittelöl“ ohne Druckänderung verläuft, ergibt sich nach Szayna⁸⁾ beim

Hydrieren von Paraffin aus der zeitlichen Konstanz des Quotienten (Druck) : (Temperatur) im Gegensatz zur Spaltung. Die Reaktion ist auch bei den höchsten Temperaturen stark begünstigt und außerdem in erster Näherung unabhängig von der Größe der reagierenden Moleküle.

Nun entstehen aber primär — entsprechend dem Wesen der destruktiven Hydrierung — beträchtliche Mengen ungesättigter Verbindungen nebenher in reiner Spaltung. Ihr Verhalten zeigen Tabelle 1 und 2 und die dazugehörigen Abb. 1 und 2 für zwei charakteristische Spezialfälle:

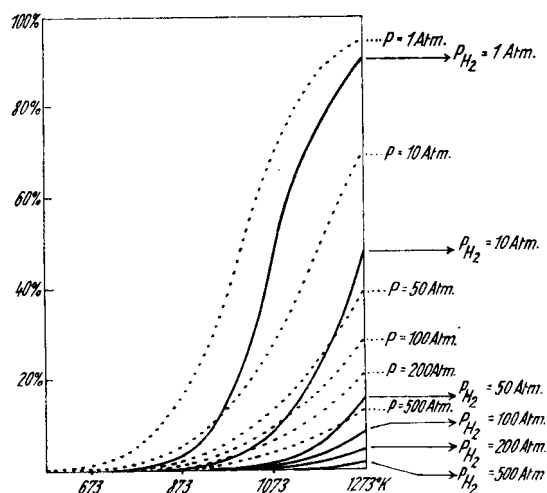


Abb. 1.

Abhängigkeit des Gleichgewichts $C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$ von Temperatur und Druck. . . . Dissoziationsgrad des C_2H_6 in Prozent beim Spalten; ———— Prozent C_2H_4 im Gleichgewichtsgemisch der beiden Kohlenwasserstoffe C_2H_4 und C_2H_6 beim Hydrieren. P = Gesamtdruck des Systems; P_{H_2} = Partialdruck des Wasserstoffs.

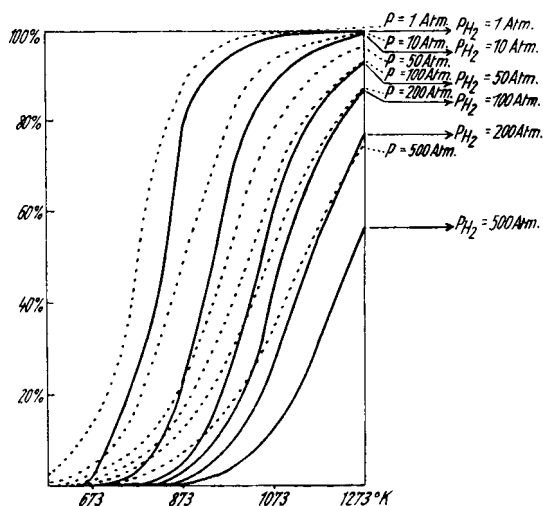


Abb. 2.

Abhängigkeit des Gleichgewichts $C_8H_{16} + H_2 \rightleftharpoons C_8H_{18}$ von Temperatur und Druck. . . . Dissoziationsgrad des C_8H_{18} in Prozent beim Spalten; ———— Prozent C_8H_{16} im Gleichgewichtsgemisch der beiden Kohlenwasserstoffe C_8H_{16} und C_8H_{18} beim Hydrieren. P = Gesamtdruck des Systems; P_{H_2} = Partialdruck des Wasserstoffs.

¹⁾ Öl u. Kohle, vereinigt mit Erdöl u. Teer 12, 267—270 [1936] (zitiert als „Veröffentlichung I“).

²⁾ Diese Ztschr. 49, 268 [1936] (zitiert als „Veröffentlichung II“).

³⁾ Vgl. z. B. Szachanow u. Tilitschew, Chemistry and Technology of Cracking, Chemical Catalog Co., New York 1932, S. 373 ff.; Erdöl u. Teer 8, 364 [1932].

⁴⁾ Free Energies of some organic compounds. Chemical Catalog Co., New York 1932. Vgl. „Veröffentlichung II“.

⁵⁾ Waterman u. Perquin, J. Instn. Petrol. Technologists 11, 36 [1925]; Szachanow u. Tilitschew, Chemistry and Technology of Cracking, Chemical Catalog Co., New York 1932, S. 350; Erdöl u. Teer 8, 332 [1932].

⁶⁾ Vgl. z. B. Sweeney u. Voorhies, Ind. Engng. Chem. 26, 195 [1935]. Andere Ansichten vertreten Kiss, ebenda 23, 315 [1931]. Siehe auch Beitrag G. R. Schultze zu der demnächst erscheinenden Neuauflage des Gurwitsch, „Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung“, Verlag Springer, Berlin.

⁷⁾ F bedeutet die freie Energie der Umwandlung der gasförmigen Komponenten bei 1 at Druck.

⁸⁾ Petroleum 29, Nr. 46, 7 [1933]. Vgl. Oshima u. Tashiro J. Fuel Soc. Japan 7, 71 [1928].

Zur Klarstellung des Wasserstoffeinflusses ist jeweils der aus der Gleichgewichtskonstante errechnete Dissoziationsgrad des Paraffins für die reine Spaltung mit angegeben

Tabelle 1.
Abhängigkeit des Gleichgewichtes $C_2H_6 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_4$
a) von Temperatur und Druck beim Spalten

T	K_p	Dissoziationsgrad des Äthans*) in Prozent bei einem Gesamtdruck von					
		1 at	10 at	50 at	100 at	200 at	500 at
< 573		Äthan praktisch undissoziiert					
573	6,918 · 10 ⁵	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
673	9,550 · 10 ³	1,0	0,3	0,1	0,1	0,0	0,0
773	4,365 · 10 ²	4,8	1,5	0,7	0,5	0,3	0,2
873	3,890 · 10 ¹	15,8	5,1	2,3	1,6	1,1	0,7
973	5,495 · 10 ⁰	39,2	13,4	6,0	4,3	3,0	1,9
1073	1,148 · 10 ⁰	68,2	28,3	13,1	9,3	6,6	4,2
1173	3,162 · 10 ⁻¹	87,2	49,0	24,4	17,5	12,5	7,9
1273	1,047 · 10 ⁻¹	95,0	69,8	40,1	29,5	21,3	13,7

b) von Temperatur und Wasserstoffdruck beim Hydrieren

T	K_p	Prozentgehalt an C_2H_4 **) im Gleichgewichtsgemisch der beiden Kohlenwasserstoffe bei einem Wasserstoffpartialdruck von					
		1 at	10 at	50 at	100 at	200 at	500 at
< 573		kein Äthylen					
573	6,918 · 10 ⁵	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
673	9,550 · 10 ³	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
773	4,365 · 10 ²	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
873	3,890 · 10 ¹	2,5	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0
973	5,495 · 10 ⁰	15,4	1,8	0,4	0,2	0,1	0,0
1073	1,148 · 10 ⁰	46,5	8,0	1,7	0,9	0,4	0,2
1173	3,162 · 10 ⁻¹	76,0	24,0	5,9	3,1	1,6	0,6
1273	1,047 · 10 ⁻¹	90,5	48,8	16,0	8,7	4,6	1,9

Tabelle 2.
Abhängigkeit des Gleichgewichtes $C_8H_{18} + H_2 \rightleftharpoons C_8H_{16}$
a) von Temperatur und Druck beim Spalten

T	K_p	Dissoziationsgrad des Oktans*) in Prozent bei einem Gesamtdruck von					
		1 at	10 at	50 at	100 at	200 at	500 at
< 473		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
473	5,495 · 10 ⁵	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
573	2,291 · 10 ³	2,1	0,7	0,3	0,2	0,1	0,1
673	5,129 · 10 ¹	13,8	4,4	2,0	1,4	1,0	0,6
773	2,951 · 10 ⁰	50,2	18,1	8,2	5,8	4,1	2,6
873	3,236 · 10 ⁻¹	86,9	48,6	24,1	17,3	12,4	7,8
973	5,754 · 10 ⁻²	97,4	79,6	50,7	38,5	28,3	18,3
1073	1,349 · 10 ⁻²	99,3	93,9	77,2	65,1	52,0	35,9
1173	4,169 · 10 ⁻³	99,8	97,9	91,0	84,0	73,8	56,9
1273	1,549 · 10 ⁻³	99,9	99,2	96,4	93,0	87,3	75,0

b) von Temperatur und Druck beim Hydrieren

T	K_p	Prozentgehalt an Oktylen**) im Gleichgewichtsgemisch der beiden Kohlenwasserstoffe bei einem Wasserstoffpartialdruck von					
		1 at	10 at	50 at	100 at	200 at	500 at
< 473		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
473	5,495 · 10 ⁵	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
573	2,291 · 10 ³	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
673	5,129 · 10 ¹	1,9	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
773	2,951 · 10 ⁰	25,3	3,3	0,7	0,3	0,2	0,1
873	3,236 · 10 ⁻¹	75,5	23,6	5,8	3,0	1,5	0,6
973	5,754 · 10 ⁻²	94,6	63,4	25,8	14,8	8,0	3,4
1073	1,349 · 10 ⁻²	98,6	88,1	59,6	42,6	27,0	12,9
1173	4,169 · 10 ⁻³	99,5	96,0	82,7	70,6	54,5	32,4
1273	1,549 · 10 ⁻³	99,9	98,5	92,8	86,6	76,3	56,3

*) Berechnet nach der Gleichung $K_p = \frac{1-x^2}{x^2P}$, wobei 100 x = Proz.

**) Berechnet nach der Gleichung $K_p \cdot PH_2 = \frac{1-x}{x}$, wobei 100 x = Proz.

worden. Vergleicht man zunächst auf einer und derselben Abbildung die punktierten Kurven (Dissoziationsgrad beim Spalten) mit den ausgezogenen Kurven (Prozentgehalt an Olefin beim Hydrieren), so erhellt, daß im technischen Temperaturgebiet, d. h. zwischen 400 und 600° C, das Gleichgewicht ganz auf der Seite der Paraffine liegt, sich aber mit steigenden Temperaturen im Sinne einer Dehydrierung verschiebt. Der Einfluß des Wasserstoffs besteht darin, die schon bei reiner Spaltung vorhandene Hydrierungstendenz der Olefine beträchtlich zu erhöhen, und zwar relativ um so mehr, je höher die Drucke sind. Aus einem Vergleich der beiden Abb. 1 und 2 untereinander ergibt sich, daß die Bedeutung des Wasserstoffs um so größer wird, je größer die zu hydrierenden Olefinmoleküle werden. Die Dehydrierungstendenz wächst nämlich mit der Molekülgröße. Daraus folgt, daß man durch geeignete Wahl von Temperatur und Druck die Aufhydrierung der hochmolekularen Anteile im Verhältnis zu den „leichten Enden“ in der Hand hat, ein Mittel, von dem die Technik Gebrauch macht⁹⁾, ohne daß bisher eine Deutung des empirisch gefundenen Effektes angegeben worden wäre. Die merkwürdige Tatsache, daß der Klopffwert des hydrierten Benzins gleichmäßig über seinen Siedebereich verteilt ist, wohingegen er beim Spaltbenzin in den leichten Enden überwiegt¹⁰⁾, dürfte sich durch denselben Effekt deuten lassen.

Immerhin ist die Dehydrierungstendenz so groß, daß bei der reinen Druck-Wärme-Spaltung eine beträchtliche Polymerisation des entstehenden ungesättigten Spaltgutes eintritt; Druck und Phasenentmischung (der Wasserstoff entweicht aus dem Flüssigkeitskörper) wirken in demselben Sinne. Bei der Hydrierung muß also für eine gute Verteilung des Wasserstoffes in der Flüssigkeit Sorge getragen werden, ganz wie es die Technik anstrebt.

Da es gelingt, die Olefine vor ihrer Polymerisation durch Hydrierung abzufangen, so ist das für die Hydrierung wichtigste Ergebnis die Verhinderung der Kondensation und Polymerisation von Paraffinen und Olefinen und damit die Ausschaltung der Koksbildung auf diesem Wege. Hierin liegt einer der großen Vorzüge der Hydrierung gegenüber der Spaltung.

Hydrierungsgleichgewichte der Naphthene und Aromaten.

Ganz anders als bei den Aliphaten liegen die Dinge für die Ringkohlenwasserstoffe. Ihr thermodynamisches Verhalten verleiht der destruktiven Hydrierung erst ihre überragende Bedeutung. War man bisher — mit Recht — gewohnt, die Frage der Aufhydrierung nach dem Gehalt des Ausgangsmaterials an „disponiblen Wasserstoff“ zu beurteilen¹⁰⁾, so erscheint uns der Hinweis auf das thermodynamische Verhalten des Rohgutes dem Wesen der destruktiven Hydrierung noch näher zu kommen. Denn was über die Durchführbarkeit der Hydrierung entscheidet, ist nicht so sehr der geringe Unterschied im Gehalt an Wasserstoff, als vielmehr der grundlegend andere, vorwiegend cyclische Charakter des kohlenstoffreichen gegenüber dem hauptsächlich acyclischen Charakter des wasserstoffreichen Ausgangsmaterials.

Naphthene und Aromaten spielen eine wichtige Rolle als Zwischenglieder sowohl bei dem hydrierenden Abbau der Kohle¹¹⁾, deren aromatisch-polycyclische Natur erwiesen

⁹⁾ Pier, Wld. Petrol. Congr. 1933, Bd. 2, S. 291. — Was hier für die acyclischen Kohlenwasserstoffe gezeigt werden konnte, gilt sicher mutatis mutandis für die cyclischen, wenn auch das thermodynamische Zahlenmaterial noch nicht zum Beweise ausreicht.

¹⁰⁾ Haslam u. Bauer, Refiner natural Gasoline Manufacturer 10, 118 [1931]; J. Instn. Petrol. Technologists 18, 605 [1932].

¹¹⁾ M. Pier, Chem. Fabrik 8, 46 [1935].

¹²⁾ Z. B. Tropsch, Brennstoff-Chem. 5, 101 [1924]; Fischer u. Mitarbeiter, ebenda 6, 69, 143 [1925].

ist¹²⁾, als auch bei der Koksbildung im Spaltprozeß¹³⁾. Der entscheidende Unterschied zwischen acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen liegt darin, daß (a) die Reaktionen der destruktiven Hydrierung in der aromatischen Reihe im allgemeinen langsamer verlaufen als in der acyclischen Reihe; (b) daß die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen bedeutend temperaturempfindlicher sind als bei den Aliphaten; (c) und daß schließlich die Gleichgewichte bei technischen Temperaturen, d. h. bei 400° C und darüber, völlig auf der Seite der dehydrierten Produkte liegen.

Während die Kinetik einfacher Reaktionen der aromatischen Reihe noch recht wenig erforscht ist, ist ihre Thermodynamik in den letzten Jahren häufiger¹⁴⁾ untersucht worden. Tabelle 3 und Abb. 3 geben die von uns auf Grund der Daten von *Parks* und *Huffman* berechneten Werte für das Benzol-Cyclohexan-Gleichgewicht. Tabelle 4 zeigt analoge Rechnungen für das Toluol auf Grund der Messungen von *Frost*. Die im Vergleich mit Abb. 1 und 2 ungünstigere Lage und größere Temperaturempfindlichkeit der Gleichgewichte ist klar ersichtlich.

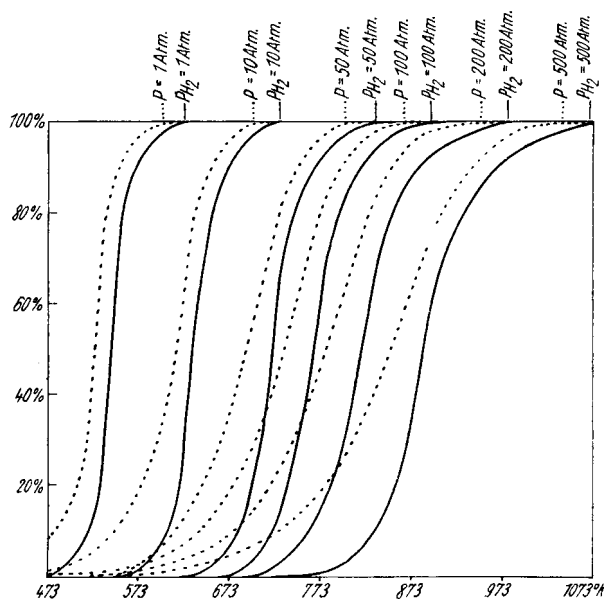


Abb. 3.

Abhängigkeit des Gleichgewichts $C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}$ von Temperatur und Druck. Dissoziationsgrad des C_6H_{12} in Prozent beim Spalten; ——— Prozent C_6H_{12} im Gleichgewichtsgemisch der beiden Kohlenwasserstoffe C_6H_6 und C_6H_{12} beim Hydrieren.

Für Berechnungen der eben besprochenen Art ist die Auflösung der Gleichung $\frac{(1-x)(1+3x)^3}{x^4} = 27 \cdot I^3 \cdot K_p$ notwendig, die in bezug auf den unbekannten Dissoziationsgrad x vom 4. Grade ist. Die Auflösung nach x geschieht am besten durch Auswertung der Funktion $f = \lg \frac{(1-x)(1+3x)^3}{x^4}$, deren x -Werte in Tabelle 5 mit einer für die graphische Auswertung genügenden Genauigkeit enthalten sind. Da diese schwer zu handhabende Funktion bei den Aromat \rightleftharpoons Naphthen-Gleichgewichten überaus häufig wiederkehrt, erscheint ihre Wiedergabe gerechtfertigt.

Das in Abb. 3 wiedergegebene System Benzol \rightleftharpoons Cyclohexan ist charakteristisch für alle diese Gleichgewichte.

¹²⁾ Z. B. durch die Arbeiten von *U. Hofmann*.

¹³⁾ Z. B. *Ssachanow* u. *Tilitschejew*, loc. cit., S. 127 ff.

¹⁴⁾ *Frost*, Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliva] 4, 173–178 [1933]; *Sweeney* u. *Voorhies*, loc. cit.; *Roberti*, Wld. Petrol. Congr. 1933, Bd. 2, S. 326. Leider finden sich in der letztgenannten Arbeit zahlreiche Druckfehler und sonstige Unrichtigkeiten. Die Angaben von *R. Fussteig* (Österr. Chemiker-Ztg. 58, 170 [1935]) sind in allen wesentlichen Punkten identisch mit denen von *Ssachanow* u. *Tilitschejew*, loc. cit.

Tabelle 3.
Abhängigkeit des Gleichgewichtes $C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}$
a) von Temperatur und Druck beim Spalten

T	K_p	Dissoziationsgrad des Cyclohexans†) in Prozent bei einem Gesamtdruck von					
		1 at	10 at	50 at	100 at	200 at	500 at
273	$3,266 \cdot 10^{20}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
373	$3,105 \cdot 10^9$	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
473	$1,355 \cdot 10^3$	8,3	1,2	0,3	0,2	0,1	0,0
523	$6,546 \cdot 10^0$	44,8	5,4	1,4	0,9	0,6	0,3
573	$9,036 \cdot 10^{-2}$	96,4	18,9	2,6	2,5	1,4	0,8
623	$2,323 \cdot 10^{-3}$	100,0	61,3	13,4	7,2	4,1	1,8
673	$1,081 \cdot 10^{-4}$	100,0	96,0	35,3	17,9	9,5	4,4
723	$7,691 \cdot 10^{-6}$	100,0	99,8	75,7	42,6	21,3	9,3
773	$7,379 \cdot 10^{-7}$	100,0	100,0	96,7	79,5	46,3	18,8
823	$9,683 \cdot 10^{-8}$	100,0	100,0	99,5	96,7	78,8	36,4
873	$1,563 \cdot 10^{-8}$	100,0	100,0	99,9	99,4	95,3	64,0
973	$7,586 \cdot 10^{-10}$	100,0	100,0	100,0	99,9	99,7	96,7
1073	$6,138 \cdot 10^{-11}$	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,8
1173	$7,834 \cdot 10^{-12}$	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1273	$1,355 \cdot 10^{-12}$	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

b) von Temperatur und Druck beim Hydrieren

T	K_p	Prozentgehalt an Benzol††) im Gleichgewichtsgemisch der Kohlenwasserstoffe bei einem Wasserstoffpartialdruck von					
		1 at	10 at	50 at	100 at	200 at	500 at
273	$3,266 \cdot 10^{20}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
373	$3,105 \cdot 10^9$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
473	$1,355 \cdot 10^3$	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
523	$6,546 \cdot 10^0$	13,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
573	$9,036 \cdot 10^{-2}$	91,7	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0
623	$2,323 \cdot 10^{-3}$	99,8	30,0	0,3	0,0	0,0	0,0
673	$1,081 \cdot 10^{-4}$	100,0	90,3	6,9	0,9	0,1	0,0
723	$7,691 \cdot 10^{-6}$	100,0	99,4	50,9	11,5	1,6	0,1
773	$7,379 \cdot 10^{-7}$	100,0	99,9	91,5	57,6	14,5	1,1
823	$9,683 \cdot 10^{-8}$	100,0	100,0	98,8	91,2	56,3	7,6
873	$1,563 \cdot 10^{-8}$	100,0	100,0	99,8	98,4	88,9	33,8
973	$7,586 \cdot 10^{-10}$	100,0	100,0	100,0	99,9	99,4	91,4
1073	$6,138 \cdot 10^{-11}$	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	99,4
1173	$7,834 \cdot 10^{-12}$	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9
1273	$1,355 \cdot 10^{-12}$	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

†) Berechnet nach der Formel $K_p = \frac{(1-x)(1+3x)^3}{27x^4 P^3}$, wobei 100 x = Proz.

††) Berechnet nach der Formel $K_p \cdot P H_2 = \frac{1-x}{x}$, wobei 100 x = Proz.

Diese Verallgemeinerung gestattet eine Reihe allgemeiner Schlüsse. So sind z. B.

bei Temperaturen von 400° C H_2 -Drucke von 75–100 at
bei Temperaturen von 450° C H_2 -Drucke von etwa 200 at

notwendig, um eine Hydrierung erfolgreich durchzuführen. Das steht im besten Einklang mit praktischen Erfahrungen. Weiter folgt, daß im gleichen Temperaturgebiet die reine Druck-Wärme-Spaltung zur weitgehenden Dehydrierung naphthenischer Kohlenwasserstoffe (und damit Koksbildung) führt. Aber auch die Anwendung höherer als der bisher technisch verwendeten Drucke¹⁵⁾ verspricht der reinen Spaltung keine wesentlich besseren Ergebnisse. Als umfassendste Lösung des Koksproblems der Spaltprozesse muß jedenfalls die Hochdruckhydrierung angesehen werden, bei der selbst eine Dehydrierung naphthenischer Kohlenwasserstoffe nicht gleichbedeutend ist mit dem Anfall von Koks, da der Wasserstoff auf oligocyclische Ringe stabilisierend wirkt (s. u.). Wenn bei den aliphatischen Verbindungen eine Hydrierung bei genügend niedriger Temperatur (etwa mit Katalysator) auch ohne Anwendung von

¹⁵⁾ *Hugel*, Etude experimentale du Craquage des hydrocarbures purs, Bericht 343, Section 28 der 2. Weltkraftkonferenz, Berlin 1930. — Ann. Office nat. Combustibles liquides 3, 985 [1928].

Tabelle 4.
Abhängigkeit des
Gleichgewichts $C_6H_6 \cdot CH_3 + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{11} \cdot CH_3$.
a) von Temperatur und Druck beim Spalten

T	lg K _p *)	Dissoziationsgrad des Hexahydrotoluols†) in Prozent bei einem Gesamtdruck von					
		1 at	10 at	50 at	100 at	200 at	500 at
273	+ 20,73	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
373	9,48	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
473	3,03	9,0	1,4	0,4	0,3	0,1	0,0
523	0,70	48,6	5,8	1,5	1,0	0,6	0,3
573	— 1,19	99,6	21,1	5,1	2,9	1,6	0,9
623	— 2,81	100,0	68,0	15,0	8,2	4,5	2,1
673	— 4,17	100,0	97,6	40,8	20,8	11,1	5,0
723	— 5,35	100,0	99,9	82,8	50,4	25,7	10,9
773	— 6,37	100,0	100,0	98,0	86,0	55,0	22,4
823	— 7,27	100,0	100,0	99,7	98,0	86,0	44,0
873	— 8,07	100,0	100,0	100,0	99,6	97,8	74,0
973	— 9,42	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	98,1
1073	— 10,52	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9
1173	— 11,42	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1273	— 12,19	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

b) von Temperatur und Druck beim Hydrieren:

T	lg K _p **)	Prozentgehalt an Toluol††) im Gleichgewichts-gemisch der Kohlenwasserstoffe bei einem Wasserstoffpartialdruck von					
		1 at	10 at	50 at	100 at	200 at	500 at
473	2,81	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
523	0,59	20,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
573	— 1,27	94,9	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0
623	— 2,84	99,9	41,5	0,6	0,1	0,0	0,0
673	— 4,19	100,0	93,9	11,0	1,5	0,2	0,0
723	— 5,36	100,0	99,6	63,4	18,6	2,8	0,2
773	— 6,38	100,0	100,0	95,1	70,7	23,0	1,9
823	— 7,28	100,0	100,0	99,4	95,0	70,4	13,2
873	— 8,08	100,0	100,0	99,9	99,3	93,8	49,0
973	— 9,43	100,0	100,0	100,0	100,0	99,7	92,1

*) Berechnet nach der Formel $\lg K_p = \frac{52300}{4,574 T} - 21,17$, die ebenso wie die Formel für die freie Energie $F = -52300 + 96,8 T$ aus der schwer zu handhabenden Gleichung

$$\lg K_p = \frac{9472}{T} - 9,9194 \lg T + 0,002285 T + 8,251 \pm 0,077$$

(Vgl. Frost, Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliva] 4, 174f [1933]) als gute Annäherung (siehe Tabelle 4b) errechnet wurde.

**) Die Werte wie die übrigen der Tabelle 4b sind direkt der oben zitierten Arbeit von Frost entnommen worden.

†) u. ††) Formeln wie in Tabelle 3.

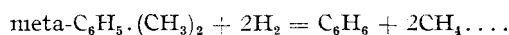
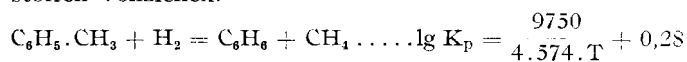
Aus den Eigentümlichkeiten der hier auftretenden Hydrierungsgleichgewichte erklärt sich auch die — lange Zeit als auffallend empfundene — Tatsache, daß der Wasserstoff „stabilisierend“ oder „konservierend“¹⁶⁾ auf die Struktur der Ringkohlenwasserstoffe einwirkt. So ist bei 200 at Wasserstoffdruck Cyclohexan¹⁷⁾ noch bei 460° C stabil, während es sich beim Spalten schon bei sehr viel niedrigerer Temperatur zersetzt. Ähnlich verhält sich das Benzol: da bei der Hochtemperaturhydrierung die Möglichkeit der Kondensation (zu Diphenyl¹⁸⁾ usw.) weitgehend blockiert ist, so erscheint es stabil.

Tabelle 5.
Werte der häufig wiederkehrenden Funktion

$$f = \lg \frac{(1-x)(1+3x)^3}{x^4}$$

x	f	x	f	x	f	x	f
0,001	12,004	0,10	4,296	0,50	2,097	0,90	0,888
0,003	10,102	0,15	3,709	0,55	1,961	0,95	0,545
0,005	9,221	0,20	3,311	0,60	1,811	0,96	0,475
0,010	8,040	0,25	3,012	0,65	1,701	0,97	0,374
0,020	6,793	0,30	2,773	0,70	1,571	0,98	0,123
0,030	6,190	0,35	2,572	0,75	1,434	0,99	— 0,206
0,040	5,728	0,40	2,397	0,80	1,283	0,995	— 0,491
0,050	5,364	0,45	2,241	0,85	1,109	0,998	— 0,891

Bei anderen Verbindungen, wie z. B. dem Toluol, liegen allerdings die Stabilitätsverhältnisse derart, daß der Wasserstoff spaltend wirkt. Gerade hierin verrät sich einer der vielen Vorzüge der Hydrierung vor der reinen Spaltung. Zeigte das Toluol bei der Spaltung kaum eine Neigung zur Abspaltung der Methylgruppe¹⁹⁾, so liegt bei der Hydrierung das Gleichgewicht so völlig auf der Seite der Spaltprodukte (Methan und Benzol), daß beim Hydrieren im Gegensatz zur Spaltung das Toluol instabiler zu sein scheint als das Cyclohexan. Die Umkehrung der Reaktion, also Bildung von Toluol aus Methan und Benzol, ist völlig ausgeschlossen. Das bestätigt die Erfahrung²⁰⁾. Je länger und je zahlreicher die Seitenketten werden, um so leichter wird sich die irreversible Abspaltung unter gleichzeitiger Bildung von paraffinischen und rein aromatischen Kohlenwasserstoffen vollziehen.



$$\lg K_p = \frac{22700}{4,574 \cdot T} + 0,74.$$

Wichtiger noch als dieser Reaktionstypus ist die Aufspaltung und Verkleinerung hochkondensierter aromatischer Körper. Das Verhalten von Naphthalin, Anthracen, Diphenyl u. a. ist in den letzten Jahren häufig²¹⁾ untersucht worden. Derartige kondensierte Ringsysteme sind an sich

¹⁶⁾ Vgl. Sabatier, Katalyse, S. 132 (450), S. 189 (640) u. S. 191 (644).

¹⁷⁾ Vgl. z. B. Szayna, Petroleum 29, Nr. 46, 7 [1933]; Hofmann u. Lang, Brennstoff-Chem. 10, 203 [1929]; Szachanow u. Tilitschew, Erdöl u. Teer 8, 317 [1932]; Cracking, S. 336ff.

¹⁸⁾ Frost hat das Hydrierungsgleichgewicht $2C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot C_6H_5 + H_2$ quantitativ berechnet, Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliva] 4, 177 [1933].

¹⁹⁾ Siehe „Veröffentlichung II“.

²⁰⁾ Hofmann u. Lang, loc. cit. Anm. 17.

²¹⁾ Maillard, Ann. Office nat. Combustibles liquides 9, 1013 [1934], 10, 95 [1935]; Hofmann u. Lang, Brennstoff-Chem. 10, 203 [1929]; Spilker u. Zerbe, diese Ztschr. 39, 1138 [1926]; Hall, Fuel Sci. Pract. 12, 76, 419 [1933]; Kling u. Florentin, Bull. Soc. chim. France 41, 864, 42, 920 [1927]; C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 184, 885 [1927]; Szayna, Petroleum 29, Nr. 46, 7 [1933]. Dasselbst weitere Literatur. — Szachanow u. Tilitschew, Erdöl u. Teer 8, 317 [1932]. Dasselbst weitere Literatur. — Viele z. T. in den Ber. dtsh. chem. Ges. veröffentlichte Arbeiten von Ipatiew und Orlov.

Druck möglich ist (lägen die Dinge anders, so wäre das Franz-Fischer-Verfahren undenkbar), so ist die Anwendung von Druck bei den cyclischen Verbindungen unbedingt erforderlich. Die Bedeutung des Wasserstoffdruckes liegt also nicht so sehr in der Reaktionsbeschleunigung durch Konzentrationserhöhung einer der reagierenden Komponenten, wie man zeitweilig annahm, als vielmehr in der Verschiebung des Gleichgewichtes. Bei den niedrigen Temperaturen, bei denen die Hydrierung hochmolekularer Stoffe der Gleichgewichtslage nach auch ohne Druck quantitativ verläuft, ist die Umsetzung selbst mit Katalysator nicht mehr in Gang zu bringen. Die großen Bemühungen der Technik um die Entwicklung hochaktiver Hydrierungskatalysatoren lassen sich kaum anschaulicher rechtfertigen als durch Interpretation der Abb. 3. Denn bei der großen Temperaturempfindlichkeit der naphthenisch-aromatischen Umsetzungen bedeutet die Erniedrigung der Reaktionstemperatur um wenige Grade neben anderen großen Vorteilen die Senkung des Druckes um viele Atmosphären; und „Druck“ ist das Teuerste an der Hochdruckhydrierung!

Tabelle 6. Abhängigkeit des Gleichgewichtes
 $C_6H_{12} \text{ (cycl.)} + H_2 \rightleftharpoons C_6H_{14} \text{ (acycl.)}$ **a) von Temperatur und Druck beim Spalten**

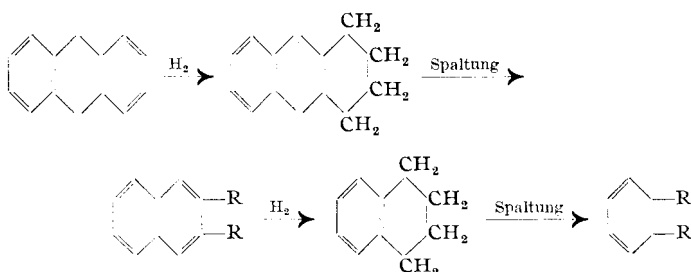
T	K_p	Dissoziationsgrad des Hexans*) in Prozent bei einem Gesamtdruck von					
		1 at	10 at	50 at	100 at	200 at	500 at
373	$6,607 \cdot 10^6$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
473	$5,129 \cdot 10^4$	0,4	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
573	$2,138 \cdot 10^3$	2,2	0,7	0,3	0,2	0,2	0,1
673	$2,344 \cdot 10^2$	6,5	2,1	0,9	0,7	0,5	0,3
773	$4,467 \cdot 10^1$	14,8	4,7	2,1	1,5	1,1	0,7
873	$1,230 \cdot 10^1$	27,4	9,0	4,0	2,8	2,0	1,3
973	$4,467 \cdot 10^0$	42,8	14,8	6,7	4,7	3,3	2,1
1073	$1,950 \cdot 10^0$	58,2	22,1	10,1	7,1	5,1	3,2
1173	$1,000 \cdot 10^0$	70,6	30,1	14,0	10,0	7,1	4,5
1273	$5,495 \cdot 10^{-1}$	80,3	39,2	18,7	13,4	9,5	6,0

b) von Temperatur und Druck beim Hydrieren

T	K_p	Prozentgehalt an C_6H_{12} (cycl.)**) im Gleichgewichtsgemisch der Kohlenwasserstoffe bei einem Wasserstoffpartialdruck von					
		1 at	10 at	50 at	100 at	200 at	500 at
573	$2,138 \cdot 10^3$	kein Cyclohexan					
673	$2,344 \cdot 10^2$	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
773	$4,467 \cdot 10^1$	2,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
873	$1,230 \cdot 10^1$	7,5	0,8	0,2	0,1	0,0	0,0
973	$4,467 \cdot 10^0$	18,3	2,2	0,4	0,2	0,1	0,0
1073	$1,950 \cdot 10^0$	33,8	4,9	1,0	0,5	0,3	0,1
1173	$1,000 \cdot 10^0$	50,0	9,1	2,0	1,0	0,5	0,3
1273	$5,495 \cdot 10^{-1}$	64,5	15,4	3,5	1,8	0,9	0,4

*) u. **) Formeln wie in Tabelle 1.

gegen Aufspaltung sehr beständig, gegen Kondensation werden sie durch den Wasserstoff stabilisiert. Eine Spaltung unter gleichzeitiger Verkleinerung des Moleküls findet auf dem Wege über die thermisch wesentlich instabileren Tetrahydroderivate statt, etwa nach dem Schema:



Leider sind die thermodynamischen Daten zurzeit noch nicht ausreichend für eine quantitative Berechnung dieses Abbaus.

Eine weitere Zersetzungsreaktion ist in den letzten Jahren als wichtig erkannt worden²²⁾. Wie der Abbau hochmolekularer Aromaten über die Hydroprodukte stattfindet, so nimmt auch die Ringsprengung der einfachen Benzolhomologen zweifellos ihren Weg über die Naphthene. Ein typischer Fall ist von uns in Tabelle 6 quantitativ berechnet und in Abb. 4 graphisch wiedergegeben worden. Da das Gleichgewicht zwischen Cyclohexan und Hexan, selbst bei den höchsten Hydrierungstemperaturen, schon recht einseitig im Sinne der Ringspaltung liegt, so fällt einem erhöhten Wasserstoffdruck nur die Aufgabe zu, die Spaltung vollständig zu machen. Die Erfahrung zeigt indessen, daß sich Cyclohexan nur wenig unter dem stabilisierenden Einfluß des Wasserstoffs zersetzt, daß also der naphthenisch-aromatische Charakter des Hydrierungsproduktes weitgehend erhalten bleibt. Die Deutung dieser scheinbaren Unstimmigkeit liegt in der bereits betonten geringen Reaktionsgeschwindigkeit eines derartigen Umsatzes.

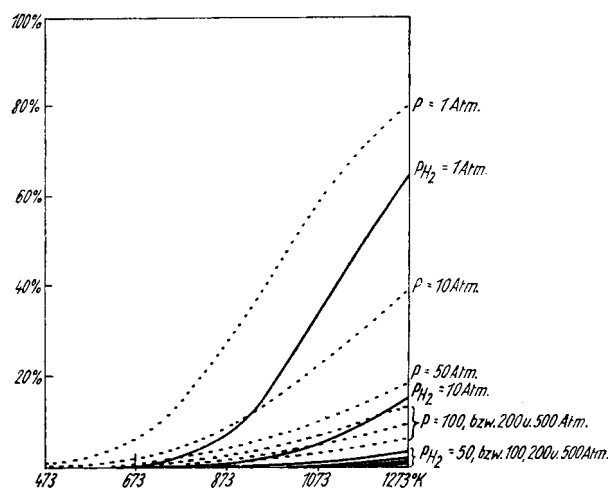
²²⁾ Waterman, Wld. Petrol. Congr. 1933, Bd. 2, S. 322.

Abb. 4.

Abhängigkeit des Gleichgewichtes $C_6H_{12} \text{ (cycl.)} + H_2 \rightleftharpoons C_6H_{14} \text{ (acycl.)}$ von Temperatur und Druck. Dissoziationsgrad des C_6H_{14} in Prozent beim Spalten; — Prozent $C_6H_{12} \text{ (cycl.)}$ im Gleichgewichtsgemisch der beiden Kohlenwasserstoffe C_6H_{12} und C_6H_{14} beim Hydrieren.

Unter dem Einfluß des Wasserstoffs sind also folgende Reaktionen cyclischer Kohlenwasserstoffe möglich: a) Aromatisierung durch „Stabilisierung“ und durch Abbau hochkondensierter Ringsysteme; b) Ausschluß von Koks- bildung durch Verhinderung von Kondensationsreaktionen; c) Naphthenisierung durch Hydrierung von Benzolhomologen; d) Aufspaltung des Benzolringes unter Bildung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, bzw. Verhinderung des Ringschlusses aus aliphatischen Verbindungen.

Zusammenfassung.

Der Einfluß des Wasserstoffes auf cyclische und acyclische Kohlenwasserstoffe wurde für eine Reihe wichtiger Beispiele thermodynamisch berechnet.

Die praktischen Ergebnisse der destruktiven Hydrierung stehen in bestem Einklang mit den Berechnungen.

Die Berechnungen liefern eine Begründung für zahlreiche, bisher nur empirisch feststehende Tatsachen. Es läßt sich z. B. thermodynamisch begründen, daß die Schwierigkeiten der Hydrierung von dem paraffinischen oder aromatisch-naphthenischen Charakter des Rohgutes stark abhängig sind und daß man die partielle Aufhydrierung der schweren oder der leichten Enden durch Variation von Druck und Temperatur ermöglichen kann.

Die bekannten Unterschiede in den Produkten der Hoch- und Tieftemperaturhydrierung, insbesondere die „Aromatisierung“ bei hohen Temperaturen, lassen sich aus dem thermodynamischen Verhalten der Kohlenwasserstoffe erklären.

Das *Franz-Fischer*-Verfahren kann bei gewöhnlichen Drucken arbeiten, weil bei den zur Anwendung kommenden niedrigen Temperaturen die hydrierten Produkte beständig sind; dagegen muß das *Bergius*-I. G.-Verfahren hohe Drucke anwenden wegen der ungünstigen Gleichgewichtslage gewisser cyclischer Reaktionstypen bei den für die destruktive Hydrierung unerlässlichen hohen Temperaturen.

Ein Abbau des Hochdruckes ist nach Maßgabe der Entwicklung hochaktiver Katalysatoren möglich, soweit man nicht gerade die Herstellung spezieller Produkte (z. B. klopfester, aromatischer Benzine) beabsichtigt.

Die Hochdruckhydrierung stellt nicht bloß die neuzeitlichste, sondern umfassendste Lösung des Koksproblems der Spaltprozesse dar.