

### 2.1.7 Literatur

- 1) M.P.E. Berthelot, Bull.Soc.Chim 11, 278 (1869)
- 2) F. Bergius, J. Billwiller, DRP 301231 (1913)
- 3) F. Bergius, Proc. I. World Petr.Congr., Vol.F, 282-289 (1934)
- 4) M. Pier, Z.Elektrochem. 57, 456-460 (1934)
- 5) M. Hoering u. E.E. Donath, "Kohle- und Ölhydrierung" in Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, Bd. 10, 483-569 (1958)
- 6) K. Gordon, Brennstoff-Chem. 17, 261 (1936)
- 7) M. Pier, Chem.Fabrik 8, 45 (1935)
- 8) W. Krönig, "Die katalytische Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen", Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg (1950)
- 9) K. Gordon, Trans.Inst.Mining Engr. 82, 348 (1931)
- 10) K. Gordon, J.Inst. Fuel 9, 69 (1935)
- 11) BIOS Overall Rep. No. 1, S. 82, London (1947)
- 12) W. Krönig, "Herstellung synthetischer Treibstoffe durch Druckhydrierung" in: Winnacker-Weingaertner, "Chemische Technologie", Bd. III, 357-418, München (1952)
- 13) H. Broche, W. Reinmuth und H. Waldmann, "Kohleextraktion" in Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, Bd. 10 570-581 (1958)
- 14) CIOS Rep. XXII-107 und XVIII-40 (1945)
- 15) M. Pier und W. Urban, Öl und Kohle 40, 153 (1944)
- 16) CIOS Rep. XXX-102 und 105 (1945)
- 17) W. Krönig, "Die katalytische Druckhydrierung", "Chemische Technologie des Erdöls" in Winnacker-Küchler: "Chemische Technologie", Bd. III, 354, München (1959)
- 18) M. Pier, Vortrag vor dem Techn.Ausschuß der IG-Farben-industrie am 28.10.1942
- 19) Nach BIOS Overall Rep. No. 1, S. 50, London (1947)
- 20) FIAT Final Rep. 1321; nach Bur.Mines, Bull. 633 (1968)
- 21) M. Pier, Angew. Chemie 51, 606 (1938)
- 22) Aus unveröffentlichten Berichten, mitgeteilt von Dr. W. Jäckh
- 23) M. Pier, Schrift. Deutsch. Akad.Luftfahrt-Forschung 1940
- 24) CIOS-Rep. XXVII-60 (1945) und Angaben von Dr. K. Wissel
- 25) CIOS-Rep. XXX-102 und -105 (1945), BIOS Overall Rep. 1, London (1947) und Angaben von Dr. W. Jäckh

- 26) Nach BIOS Overall Rep. No. 1, S. 69 (1947)
- 27) Nach BIOS Overall Rep. No. 1, S. 8 und 64 (1947)
- 28) Aus IG-Bericht nach Bur.Mines Bull. 633 (1968)
- 29) W. Wilke, Erdöl und Kohle 2, 74 (1949)
- 30) H. Nonnenmacher, Brennstoff-Chem. 31, 138-141 (1950)

2.2            Synthese

- 2.2.1            Zur Geschichte der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxid und Wasserstoff (bis 1945)
- 2.2.2            Einige Grundlagen der Kohlenwasserstoffsynthese
- 2.2.3            Die technische Ausführung der Synthese
  - 2.2.3.1        Erzeugung von Synthesegas
  - 2.2.3.2        Reinigung des Synthesegases
  - 2.2.3.3        Herstellung des Co-Katalysators
  - 2.2.3.4        Synthesereaktoren
  - 2.2.3.5        Betrieb der Synthese
  - 2.2.3.6        Abscheidung der Produkte
  - 2.2.3.7        Ausbeuten und Zusammensetzung der Produkte
- 2.2.4            Eigenschaften und Verwertung der Primärprodukte
- 2.2.5            Betrachtungen über die Wirtschaftlichkeit der Kohlenwasserstoffsynthese
  - 2.2.5.1        Energiebilanz
  - 2.2.5.2        Kosten
- 2.2.6            Literatur

## 2.2 Synthese

### 2.2.1 Zur Geschichte der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxid und Wasserstoff (bis 1945)

Die erste katalytische Synthese eines Kohlenwasserstoffs aus Kohlenoxiden und Wasserstoff gelang im Jahre 1902 Sabatier und Senderens<sup>1)</sup>. Aus Gemischen von CO bzw. CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> erhielten sie an Nickel- und Kobaltkatalysatoren bei Temperaturen von 250-300°C und Atmosphärendruck Methan. Höhere Kohlenwasserstoffe wurden nicht festgestellt. Diese sollten hingegen nach Patentansprüchen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>2)</sup> neben sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Alkoholen, Ketonen, Estern, Äthern und Säuren bei der Hydrierung von Kohlenoxid bei Drucken von mehr als 100 at und Temperaturen von 300-400°C über einer Reihe von als Katalysatoren erwähnten Metallen (Nickel, Kobalt, Eisen, Osmium, Molybdän u.a.m.) auftreten. Zehn Jahre später wurde in der BASF die katalytische Hochdrucksynthese des Methanols aus CO und H<sub>2</sub> großtechnisch verwirklicht (Mittasch, Pier und Winkler)<sup>3)</sup>. Zur gleichen Zeit fanden F. Fischer und H. Tropsch<sup>4)</sup> im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr), das "Synthol"-Verfahren. Hiernach wurden CO und H<sub>2</sub> bei Drucken von mehr als 100 at und Temperaturen um 400°C an alkalisierten Eisenspänen als Katalysator zu sauerstoffhaltigen Produkten umgesetzt, die sich durch Druckerhitzung in "Synthin", ein damals zur Verwendung als Kraftstoff in Erwägung gezogenes Kohlenwasserstoffgemisch, umwandeln ließen.

Im Jahre 1925 konnten über Fe-ZnO- und Co-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren bei Atmosphärendruck und Temperaturen von 250-300°C höhere Kohlenwasserstoffe erhalten werden. Im Frühjahr 1926 erschien eine bedeutsame Veröffentlichung von F. Fischer und H. Tropsch<sup>5)</sup> über ihre neue Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxid und Wasserstoff an Eisen- und Kobaltkatalysatoren bei Atmosphärendruck.

In den folgenden Jahren wurden im Mülheimer Institut die Grundlagen der Fischer-Tropsch-Synthese oder Normaldrucksynthese, die von der Öffentlichkeit bald als "Benzinsynthese"

bezeichnet wurde, systematisch untersucht. Daneben wurde daran gearbeitet, sie zu einem technischen Verfahren zu entwickeln, und zwar einerseits durch sehr eingehende Versuche über die am besten geeigneten Katalysatoren, andererseits durch Errichtung einer halbtechnischen Versuchsanlage. Im Zuge dieser Arbeiten ergab sich der bis 1938 großtechnisch verwendete "Normal"-Kobalt-Fällungskatalysator (100 Gew.-Teile Kobalt, 18 Teile Thoriumoxid als Promotor und 100 Teile Kieselgur als Träger)<sup>6)</sup>. Außerdem wurde durch Entwicklung der sog. "Heißreinigung"<sup>7)</sup> des zur Synthese benutzten (CO + H<sub>2</sub>)-Gemisches eine so weitgehende Entfernung der Schwefelverbindungen aus dem Synthesegas erreicht, daß eine Vergiftung der Katalysatoren durch Schwefel sich erst nach langen Betriebszeiten bemerkbar machte. Weiter wurden in der Versuchsanlage die Grundtypen von technisch geeigneten Reaktoren erarbeitet, wobei die Abführung der stark exothermen Reaktionswärme eine besonders wichtige Rolle spielte.

Die Fischer-Tropsch-Synthese war im Jahre 1934 reif zur Übertragung in den großtechnischen Maßstab. Dies geschah bei der Ruhrchemie AG, welche die Generallizenz für das Verfahren erwarb und in Holten eine Syntheseanlage baute. In den Jahren 1935 bis 1939 erhielten acht andere deutsche Unternehmen Lizenzrechte: Braunkohle-Benzin AG (Schwarzheide bei Ruhland), Gewerkschaft Viktor (Rauxel), Gewerkschaft Rheinpreußen (Moers), Essener Steinkohle AG (Bergkamen), Hoesch AG (Dortmund), Krupp AG (Wanne-Eickel), Schaffgotsch GmbH (Odertal) und Wintershall AG (Lützkendorf) (s. Tabelle 2-20).

Während der Errichtung der genannten Synthesewerke wurden verschiedene Synthesebedingungen abgeändert bzw. verbessert. Der Normal-Katalysator wurde bei der Ruhrchemie AG zum technisch besser zu handhabenden "Standard"-Katalysator (100 Gew.-Teile Kobalt, 5 Teile Thoriumoxid, 8 Teile Magnesiumoxid, 200 Teile Kieselgur) abgewandelt. Die von F. Fischer und H. Pichler<sup>8)</sup> entwickelte Durchführung der Synthese in mehreren Stufen unter Herausnahme der kondensierbaren Reaktionsprodukte, vor allem

Tabelle 2-20: In Deutschland bis 1945 errichtete Syntheseanlagen

Anlage	Ort	Rohstoff	Bauzeit	Syntheseart	Installierte Leistung in jato Primärprodukt
Braunkohle-Benzin AG	Schwarzheide	Braunkohlenbriketts	1935-37	Co, Normaldruck	210 000
Essener Steinkohle	Bergkamen	Steinkohlenkoks + Koks-gas	1936-38	Co, Normaldruck	75 000
Gewerkschaft Viktor	Castrop-Rauxel	Steinkohlenkoks + Koks-gas	1935-36	Co, Normaldruck	50 000
Hoesch-Treibstoffwerk	Dortmund	Steinkohlenkoks	1938-39	Co, Mitteldruck	60 000
Krupp-Treibstoffwerk	Wanne-Eickel	Steinkohlenkoks + Schmelzkoks	1938-39	Co, Normal- und Mitteldruck	60 000
Rheinpreußen AG	Moers	Steinkohlenkoks + Koks-gas	1936	Co, Normaldruck	75 000
Ruhrchemie AG	Holteln	Steinkohlenkoks	1935-39	Co, Normal- und Mitteldruck	70 000
Schaffgotschsche Werke	Oderatal	Steinkohlenkoks + Koks-gas	1937-39	Co, Mitteldruck	60 000
Wintershall AG	Lützkendorf	Rohbraunkohle	1937-39	Co, Normaldruck	80 000

740 000

Gesamtleistung:

des Wassers zwischen den einzelnen Stufen, ergab höhere Ausbeuten. Entscheidend für die weitere Entwicklung war die ebenfalls von Fischer und Pichler<sup>9)</sup> 1936 aufgefundene Synthese bei mittleren Drucken (5-30 at, je nach Katalysator), die sog. Mitteldrucksynthese. Sie ergab mit Kobaltkatalysatoren nicht nur höhere Ausbeuten, besonders an Kohlenwasserstoffen mit größeren Molekulargewichten (feste Paraffine), sondern auch eine viel längere Lebensdauer des Katalysators und damit eine Vermeidung der bei Atmosphärendruck in kurzen Abständen notwendigen Regeneration.

1937 war die Mitteldrucksynthese technisch so weit ausgebildet, daß 1938 die erste Anlage angefahren werden konnte. Bis Kriegsende gab es neun Normal- und Mitteldruck-Synthese-Anlagen in Deutschland, eine in Frankreich, vier in Japan und eine in der Mandschurei. Die Tabellen 2-20 und 2-21 geben einen Überblick über diese Werke. Tabelle 2-22 bringt die Erzeugung an Primärprodukten der deutschen Syntheseanlagen.

Tabelle 2-21: Im Ausland bis 1945 errichtete Syntheseanlagen

Land	Ort	Installierte Leistung in jato Primärprodukt
Frankreich	Harnes	30 000
Japan	Miike	40 000
Japan	Takikawa	100 000
Japan	Rumoi	50 000
Japan	Amagasaki	70 000
Mandschurei	Fushin	50 000

bis 1945 installierte Leistung

340 000

An Kobaltkatalysatoren entstehen vornehmlich n-Paraffine und n-Olefine, wobei die Mitteldrucksynthese gegenüber der Normaldrucksynthese zu einem größeren Anteil an festen Paraffinen führt, die u.a. für die chemische Industrie von Interesse waren. Die flüssigen Reaktionsprodukte zeigen ohne entsprechende Weiterverarbeitung, beispielsweise durch Isomerisierung usw., im Ottomotor geringe Klopfestigkeit. Abb. 2-11 a bis c bringt Ausbeuten an Syntheseprodukten in Abhängigkeit vom Druck.

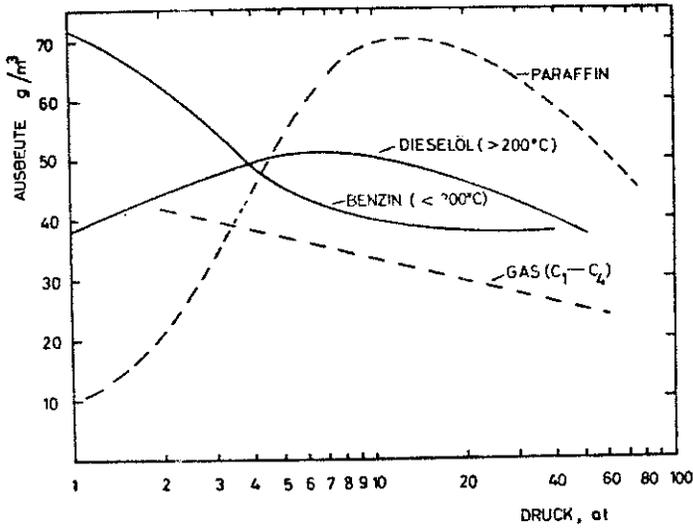


Abb. 2 - 11a

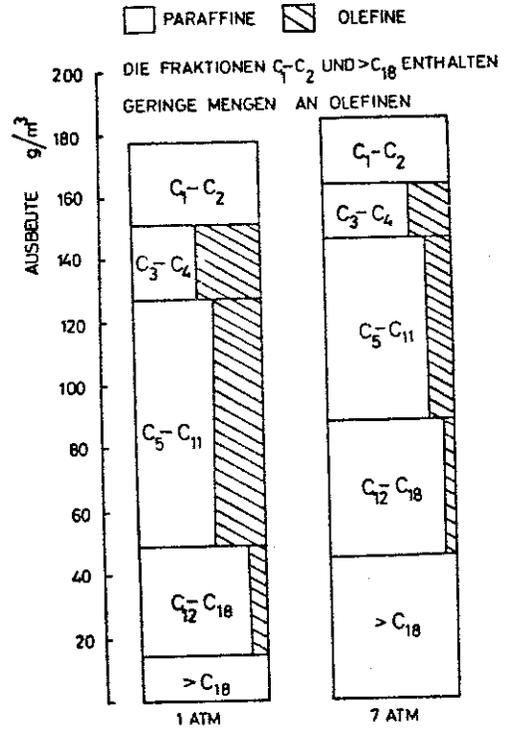


Abb. 2 - 11b

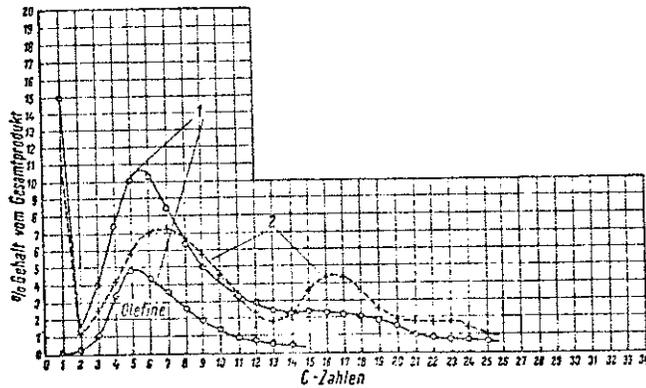


Abb. 2 - 11c

**Abb. 2-11:** Zusammensetzung der Syntheseprodukte an Kobaltkatalysatoren in Abhängigkeit vom Druck.  
 (a) Co-ThO<sub>2</sub>-Kieselgur-Katalysator = 100:18:100, einstufig;  
 (b) Co-ThO<sub>2</sub>-MgO-Kieselgur-Katalysator = 100:5:7,5:200, technisches Zweistufenverfahren 19)  
 (c) Verteilung der Paraffine und Olefine auf die C-Zahlen beim Normal-(1) und Mitteldruckverfahren (2) 20)

Tabelle 2-22: Erzeugung von Primärprodukten der Fischer-Tropsch-Synthese in Deutschland<sup>14)</sup>

Jahr	Bundesgebiet tato	ehem. Reichsgebiet tato
1936	6 400	6 400
1938	83 000	187 000
1940	304 000	463 000
1942	354 000	553 000
1944	173 000	279 000

In Verbindung mit ihren Arbeiten über die Mitteldrucksynthese fanden F. Fischer und H. Pichler<sup>10)</sup> 1936/37 die Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren. Die hierbei erzielten Ergebnisse übertrafen hinsichtlich Menge und Art der Reaktionsprodukte, Lebensdauer der Katalysatoren und hinsichtlich der Variationsmöglichkeiten des Verfahrens die an Kobaltkatalysatoren erzielten Ergebnisse<sup>11)</sup>. Das Schwergewicht der Forschungsarbeiten lag daher in der Folgezeit bei der Entwicklung dieser neuen Synthesevariante. Die Arbeiten mit Eisenkatalysatoren wurden von anderen Stellen, so von der Ruhrchemie AG, aufgegriffen. Die Rheinpreußen AG beschäftigte sich mit Festbett-Eisenkatalysatoren und mit der Entwicklung eines Prozesses mit Katalysator-Öl-Suspensionen<sup>12)</sup>. In den IG-Werken Ludwigshafen und Oppau wurden Eisenkatalysatoren in der Form von Fällungs-, Zersetzungs-, Sinter- und Schmelzkontakten halbtechnisch erprobt. Bei der Lurgi-GmbH, Frankfurt/Main, und bei der Braunkohle-Benzin AG, Schwarzheide, liefen gleichfalls Versuchs- und Entwicklungsarbeiten mit Eisenkatalysatoren.

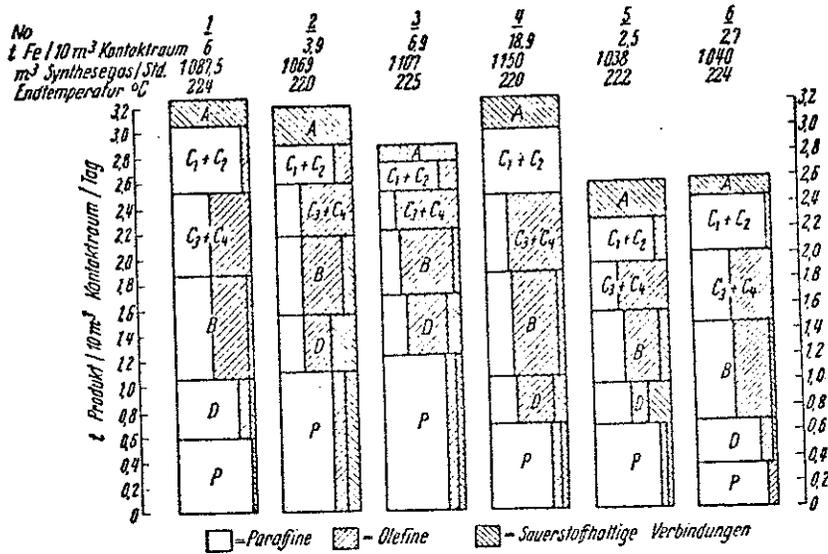
Diese Entwicklungsarbeiten liefen zunächst unabhängig voneinander, bis nach einem Vorschlag von H. Kölbel auf Veranlassung des damaligen Reichsamtes für Wirtschaftsausbau von sechs an der Entwicklung der Mitteldrucksynthese interessierten Stellen Vergleichsversuche mit auf verschiedene Weise hergestellten Eisenkatalysatoren durchgeführt wurden<sup>13)</sup>. Festgelegt waren dabei folgende Bedingungen<sup>21)</sup>:

- Synthesegas: Standard-Wassergas;
- Temperatur: nicht über 225°C;
- Druck: 10 at;
- Versuchsdauer: 3 Monate ohne Regenerierung des Katalysators;
- Reaktoren: einstufig ohne Gasumlauf, 4,5 m lange wassergekühlte Rohre mit 4,8 l Kontakt in 10 mm starker Schicht;
- Produkte: möglichst ähnliche Beschaffenheit wie bei der Synthese an Co-Katalysatoren (Forderungen des Marktes).

Von den Versuchsteilnehmern wurden folgende Katalysatoren eingesetzt:

- (1) Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr; Fällungskatalysator 100 Fe : 1 Cu : 0,75 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ohne Träger)
- (2) Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik, Frankfurt/Main; Fällungskatalysator 100 Fe : 10 Cu : 30 K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (Kieselsäure als Träger)
- (3) Braunkohlenbenzin-AG, Werk Schwarzheide; Fällungskatalysator 100 Fe : 10 Cu : 10 Zn : 0,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ohne Träger)
- (4) IG-Farbenindustrie AG, Lufwigshafen; Schmelzkatalysator 100 Fe : 2 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO) : 1,0 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ohne Träger)
- (5) Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten; Fällungskatalysator 100 Fe : 5 Cu : 50 Kieselgur : 0,5 bis 2,0 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Kieselgur als Träger)
- (6) Treibstoffwerk Rheinpreußen, Homberg (Niederrhein); Fällungskatalysator 100 Fe : 5 Cu : 0,5 bis 1,0 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Dolomit als Träger)

Abb. 2-12 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche. Geringe Differenzen in den Ausbeuten sind von untergeordnetem Interesse, in jedem Falle konnten bei Einhaltung der richtigen Betriebsbedingungen befriedigende Ausbeuten an C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffen erhalten werden. In einigen Fällen hätten geringfügige Änderungen im Alkaligehalt das Verhältnis von niedriger- zu höhersiedenden Produkten verschieben können.



**Abb. 2-12:** Ergebnis der Vergleichsversuche mit Fe-Katalysatoren unter den Bedingungen der Mitteldrucksynthese.  
 (A = Alkohole; C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub> bzw. C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub> = C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub>- bzw. C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>-Anteil; B = Benzinfraction; D = Dieselölfraktion; P = Paraffinfraktion)<sup>22)</sup>

Das Ergebnis der in Schwarzheide ausgeführten Versuche war positiv. Diese Synthese konnte jedoch vor 1945 nicht mehr zum großtechnischen Einsatz kommen.

In Zusammenhang mit der Mitteldrucksynthese stehen einige bis 1945 durchgeführte Untersuchungen, die ebenfalls Beachtung verdienen. Bei dem "Synol"-Verfahren von Wenzel<sup>14)</sup> wurden an Eisenschmelzkatalysatoren bei mittleren Drucken etwa 55% der Produkte als geradkettige Alkohole erhalten. Die "Oxyl"-Synthese von Roelen und Mitarbeitern<sup>15)</sup> erzielte bis zu 30% sauerstoffhaltige Verbindungen.

Bei einer Hochdrucksynthese an Rutheniumkatalysatoren erhielten Pichler und Mitarbeiter<sup>16)</sup> bei Temperaturen von 140-200°C Paraffine von besonders hohem Molekulargewicht und hohen Schmelzpunkten. An Ru-Katalysatoren können bei Drucken von 1000 bis 2000 at geradkettige Paraffine (Polymethylen) erhalten werden mit Molekulargewichten bis mehr als 1 Mio (Entwicklung neuerer Zeit, vor 1945 ca. 22 000), die mit Ziegler-Polyäthylen praktisch identisch sind.

Die Hochdrucksynthese an Thoriumoxid und anderen oxidischen Katalysatoren, die von H. Pichler und K.H. Ziesecke<sup>17)</sup> aufgefunden wurde, ergab bei Temperaturen von 400-500°C gute Ausbeuten an verzweigten Paraffinen ("Iso"-Synthese). Mit steigenden Temperaturen bildeten sich zunehmend Naphthene und schließlich auch Aromaten.

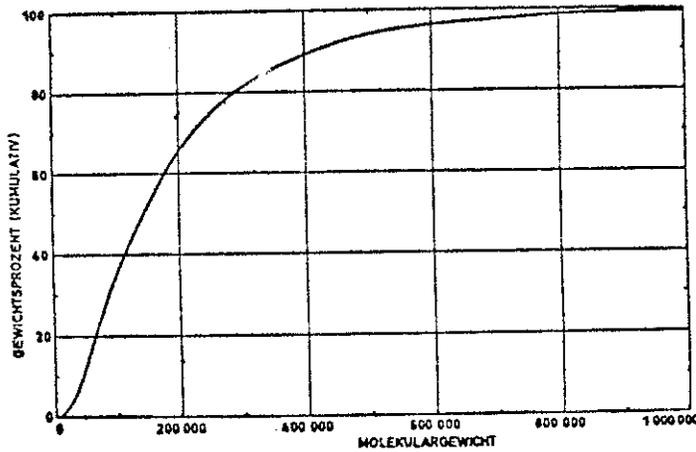


Abb. 2-13: Molekulargewichtsverteilung von hochmolekularem, an einem Ruthenium-Katalysator erhaltenem geradkettigen Paraffin (Polymethylen)<sup>23)</sup>

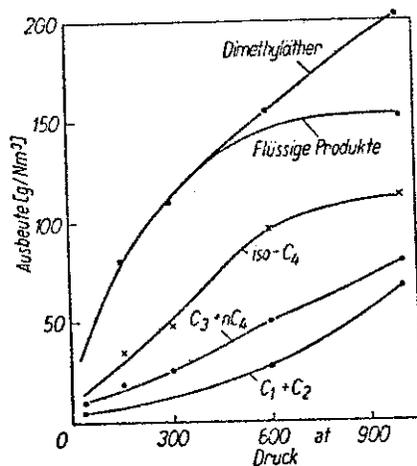
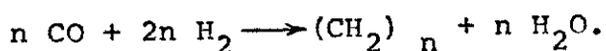


Abb. 2-14: Menge und Art der Reaktionsprodukte bei der Iso-Synthese in Abhängigkeit vom Druck; ThO<sub>2</sub>-Katalysator, 450°C<sup>17)</sup>

### 2.2.2 Einige Grundlagen der Kohlenwasserstoffsynthese

Je nach den Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Katalysator- und Synthesegaszusammensetzung, Reaktionszeit u.a.m.) werden bei der Umsetzung von Kohlenoxid und Wasserstoff Produkte verschiedener Zusammensetzung erhalten. Die Hauptumsetzung verläuft nach der allgemeinen Summengleichung



Die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxid und Wasserstoff ist eine stark exotherme Reaktion. Für die Bildung beispielsweise von n-Hexan bei 227°C beträgt die Reaktionsenthalpie 236 kcal/Mol n-Hexan. Je Nm<sup>3</sup> umgesetztes Synthesegas werden etwa 600 kcal frei, d.h. etwa 20% der Verbrennungswärme des Kohlenoxid/Wasserstoff-Gemisches. Bei adiabatischer Reaktionsführung würde diese Wärmemenge ausreichen, um die Reaktanten auf über 1000°C zu erhitzen. Da sich eine Temperaturerhöhung schon um wenige Grad Celsius über die für die Umsetzungen als optimal ermittelte Temperatur ungünstig auf die Ausbeuten an erwünschten Produkten auswirkt, kam der Frage der Abführung der Reaktionswärme in der Technik besondere Bedeutung zu. Temperatursteigerungen führen zu unerwünschter Methanbildung und u.U. auch zur Abscheidung von Kohlenstoff auf den Katalysatoren.

Aus thermodynamischen Daten, aus Ergebnissen von Versuchen und aus den stöchiometrischen Beziehungen lassen sich für die einzelnen Kohlenwasserstoffe Werte der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  für die infrage kommenden Temperaturbereiche ableiten<sup>24)</sup>. In Abb. 2-15 sind die Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der Kettenlänge und von der Reaktionstemperatur aufgetragen. Hiernach sinkt die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen mit steigender Temperatur. Die Entstehung dieser Kohlenwasserstoffe ist unterhalb 400°C gegenüber der niedrigmolekularen Verbindungen begünstigt, die Gleichgewichtskonstante steigt in diesem Bereich mit wachsender Kettenlänge.

Die Geschwindigkeit der Reaktionen<sup>25)</sup> der Kohlenwasserstoffsynthese ist gering. Aus der scheinbaren Aktivierungsenergie von 20-27 kcal/Mol bei Kobalt als Katalysator kann man schließen, daß Reaktionen an der Oberfläche des Katalysators geschwindigkeitsbestimmend sind, jedoch muß auch die Diffusion der Reaktanten in die Poren des Katalysators und der Abtransport der gebildeten Produkte einen merklichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit besitzen. Für die Reaktionsgeschwindigkeit vorgeschlagene Ausdrücke stellen bestensfalls nur erste Näherungen dar; sie sollen deshalb hier auch nicht erörtert werden.

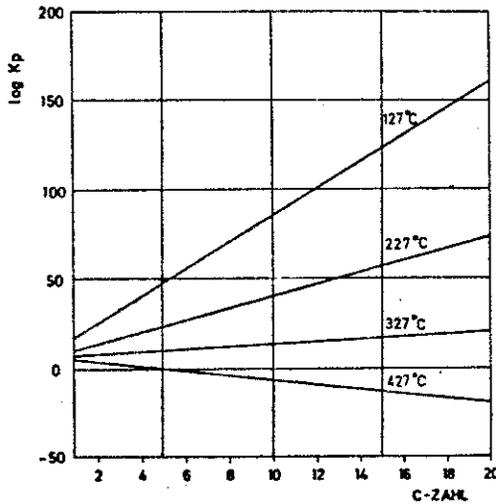


Abb. 2-15: Gleichgewichtskonstante ( $K_p$ ) als Funktion von Kettenlänge der Produktmoleküle und Temperatur

Der Reaktionsmechanismus der Kohlenwasserstoffsynthese war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. F. Fischer und H. Tropsch<sup>26)</sup> nahmen in den ersten Jahren der Entwicklung ihrer Synthese eine Bildung von Karbiden als Zwischenstufe der Umsetzungen an. Pichler<sup>27)</sup> stellte 1940 fest, daß "carbonylähnliche" Zwischenprodukte eine wichtige Rolle spielen müssen.

CO-Moleküle werden auf der Katalysatoroberfläche chemisorbiert. Die Reaktion mit gleichfalls chemisorbierten H-Atomen zu Formylgruppen ist der erste Schritt der Bildung von Kohlenwasserstoffketten. Durch hydrierende Sauerstoffabspaltung und Einschleiben von neuen CO-Molekülen können die Ketten schrittweise wachsen und schließlich desorbiert werden<sup>23,28</sup>. (Näheres siehe Kapitel 4.3).

### 2.2.3 Die technische Ausführung der Synthese

Die deutschen Synthesewerke arbeiteten mit folgenden Hauptverfahrensstufen:

- Wassergaserzeugung (aus festen Brennstoffen oder festen Brennstoffen + Koksofengas)
- Gasreinigung (Entfernung von Wasser, Staub und Schwefelwasserstoff; Umwandlung des organisch gebundenen Schwefels an hochalkalisierten Eisenkontakten)
- Partielle Kohlenoxidkonvertierung zu Kohlendioxid und Wasserstoff in Gegenwart von Fe-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren zur Erzeugung von Synthesegas mit 2 H<sub>2</sub> : 1 CO
- Synthese von Kohlenwasserstoffen über Kobaltkatalysatoren bei 1 oder 7 at (dünne Schichten von "Festbett"-Katalysatoren zwischen Wärmeübertragungsflächen, die mit bei Synthesetemperatur siedendem Wasser gekühlt wurden)
- Kondensation der flüssigen Produkte und Entfernung des Benzins und der C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe aus dem Endgas mit Aktivkohle
- Fraktionierung und Veredlung der Syntheseprodukte