

4. Referat: Dr. Kölbel, Treibstoffwerk Rheinpreussen.Über die Synthese von Kohlenwasserstoffen  
an Eisenkatalysatoren.Einleitung:

Die Bedeutung des Themas, dem meine heutigen Ausführungen gelten, brauche ich vor diesem Zuhörerkreis wohl nicht eingehend zu würdigen, sie ist augenfällig durch das große Interesse und die intensive Arbeit, die heute auf dieses Thema verwendet wird, seit die Benzinsynthese von Franz Fischer und Hans Tropsch ihre so erfolgreiche großtechnische Verwirklichung gefunden hat. Bei der überschnellen wissenschaftlichen und technischen Entwicklung und den großen wirtschaftlichen Erfolgen hat man nicht vergessen, dass die Verwendung des Kobalts als Katalysator der Benzinsynthese letzten Endes doch noch von Zufuhren aus dem Ausland oder aus den Kolonien abhängig macht oder eine devisenraubende Vorratswirtschaft erfordert. Es ist mir nicht bekannt, ob der betriebsmässige Verlust von etwa 10 % Kobalt, der bei einmaligem Umlauf desselben als Katalysator entsteht, durch die deutsche Erzeugung gedeckt werden kann, sicher ist jedenfalls, daß Deutschlands gesamter Kobaltbedarf, der in der Hauptsache durch die Stahlindustrie entsteht, in keiner Weise durch Inlanderzeugung gedeckt werden kann. Solange dieses aber der Fall ist, bedeutet die Abhängigkeit von Kobalt ein wehrwirtschaftlich ernst zu nehmendes Hemmnis für die weitere Entwicklung der Fischer-Tropsch-Synthese, die ihr als Schlüsselverfahren und Ausgangspunkt einer ganz neuen organisch-chemischen Industrie ganz ohne Zweifel bevorsteht, eine Entwicklung, die ungefähr gemessen werden kann an dem gewaltigen Ausmass der Industrie, die sich in Amerika auf der Weiterverarbeitung des Erdöles zu den verschiedensten Produkten aufbaut. Eine kriegsmässig sehr ernst zu nehmende Gefahr bildet ferner die durch den hohen Wert des Kobalts und des Thoriums gebotene Notwendigkeit der Zentralisation der Katalysatorherstellung, die beim Übergang zum Eisen ebenfalls beseitigt wäre. Der von uns entwickelte Katalysator ist derart einfach und mit primitiven Hilfsmitteln herzustellen, daß jedes Synthesewerk sich den Kontakt in Zukunft selbst anfertigen kann.

Es liegt ferner auf der Hand, dass die Katalysatorkosten beim Übergang von Kobalt zu Eisen sich ganz erheblich vermindern werden. Dies sind jedoch nicht die einzigen Gründe, die die Entwicklung des Benzin-Synthese-Katalysators in Richtung des Eisens drängen. Der grösste Anreiz liegt nicht im einfachen Ersatz des Kobalts durch Eisen, sondern vielmehr in der Möglichkeit, am Eisen sehr viel bessere wandlungsfähigere und billigere Produkte synthetisieren zu können als am Kobalt. Dieses gilt auch für das am Eisen synthetisierte Benzin, das im Gegensatz zum Kobaltbenzin mit Recht als solches angesprochen werden kann.

Das Problem der Synthese von Kohlenwasserstoffen vermittels Eisenkontakten ist nun keineswegs so neu, wie mancherorts angenommen wird. Franz Fischer selbst hat seit der Konzeption seiner Idee der Herstellung von Öl aus Kohle über CO- und H<sub>2</sub>-haltige Gase von Anfang an bis heute mit der ihm eigenen Hartnäckigkeit immer wieder zur Entwicklung des Eisenkontaktes angehalten. War es doch auch ein Eisenkontakt, mit welchem es im Jahre 1925 zum ersten Mal gelang, Methanhomologe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Normaldruck zu synthetisieren. Selbst zu Zeiten, wo man schon den heutigen hochentwickelten Kobalt-Thoriumkontakt kannte und schon eine grundsätzliche Unterlegenheit des Eisenkontaktes gegenüber Kobalt und Nickelkontakten zu erkennen glaubte, sind die Arbeiten am Eisenkontakt weitergegangen. Aber immer wieder wurden die Bemühungen erneut aufgenommen, ausgehend von dem Gedanken, dass Eisen sowohl in der belebten Natur als auch in der Technik als Katalysator eine weit grössere Rolle spielt als Kobalt und Nickel. Und schliesslich hatten viele katalytischen, technischen Grossprozesse bei wertvollen Metallen als Katalysator angefangen, um auch im Laufe der Entwicklung auf Eisen überzugehen. Auch aus den zahllosen Patenten der I.G. Farbenindustrie ist zu entnehmen, dass dort seit langer Zeit über Eisenkontakte zur Kohlenoxydreduktion in Richtung der Kohlenwasserstoffe gearbeitet wird. Die dort angegebenen Ergebnisse lassen sich aber selbst bei eifrigstem Bemühen im Experiment nicht verwirklichen, ausserdem reichen sie, wenigstens so weit sie bekannt geworden sind, bei weitem nicht an die Resultate von Fischer und seinen Schüler heran. Ferner sind auch verschiedene Arbeiten aus Japan bekannt, die sich entwe-

der mit der - wenigstens in den nebensächlichsten Dingen - fast peinlich genauen Nacharbeit der Fischer'schen Veröffentlichungen oder aber da, wo sie über das aus dem KWI Veröffentlichte hinausgehen, nichts neues brachte gegenüber den in der Folge vom KWI nicht mehr veröffentlichten Erfahrungen. Französische Autoren befassten sich im wissenschaftlichen Schrifttum eingehend mit der physikalischen Untersuchung von Eisenkontakten. Obwohl die dort angewandten röntgenographischen und thermomagnetischen Untersuchungsmethoden recht originell und interessant sind, müssen jedoch die dort mitgeteilten Ergebnisse nach dem Resultat unserer experimentellen Arbeiten auf diesem Gebiet mit grosser Vorsicht aufgenommen werden.

#### Grundsätzliche Probleme um den Eisenkontakt.

Der Grund für den längeren Entwicklungsweg des Eisenkatalysators gegenüber den Nickel- oder Kobaltkatalysatoren ist ganz grundsätzlich durch Probleme und Schwierigkeiten gegeben, die das Eisen gegenüber den beiden eben genannten Metallen als Kontaktgrundstoff zusätzlich noch bietet. So ist es bekannt, dass in der Reihe Eisen-Kobalt-Nickel die Aktivität in Bezug auf die Reduktion von CO zu Kohlenwasserstoffen zunimmt. Unter diesen drei für die technische Kohlenwasserstoffsynthese allein nur in Frage kommenden Elementen musste das Eisenzwar den grössten Anreiz, aber grundsätzlich auch die grössten Schwierigkeiten bieten, da es vom Standpunkt der absolut gemessenen Aktivität aus das am wenigsten für diesen Zweck geeigneteste Material ist. Dieses drückt sich schon in der Höhe der Reaktionstemperatur für die einzelnen Kontaktmetalle aus: Bei Normaldruck ist die Kohlenwasserstoffsynthese am Nickel schon von  $160^{\circ}$  an möglich, beim Kobalt bei  $170 - 180^{\circ}$ , bei den bisher bekannten Eisenkatalysatoren bei  $225 - 250^{\circ}$ . Die Notwendigkeit der Anwendung höherer Temperaturen hat beim Eisen eine Reihe von Schwierigkeiten und Probleme:

- 1) Die Bildung gasförmiger Produkte wird mit steigender Temperatur stark begünstigt, d.h., der Verflüssigungsgrad verschlechtert sich.
- 2) Die Möglichkeit der Entstehung von Sekundärprodukten z.B. durch Zersetzung hochmolekularer Primärparaffine wird durch hohe Tem-

peratur stark begünstigt. Derartige Sekundärprodukte z.B. aus der Zersetzung hochmolekularem Primärparaffin stammend, beeinflussen die Lebensdauer der Katalysatoren sehr ungünstig.

3) Bei höheren Reaktionstemperaturen nimmt die Zersetzung des Kohlenoxyds zu Kohlenstoff, die sogenannte Kohlenstoffabscheidung schon Ausmasse an, die besonders auch bei Durchführung der Synthese im Mitteldruckgebiet wohl eine der grössten technischen Schwierigkeiten bedeutet.

4) Je höher die Reaktionstemperatur, umso schwieriger und kostspieliger ist die gesamte Syntheseapparatur. Bleibt man bei der Abführung der Reaktionswärme durch Wasser, so sind hier schon der Reaktionstemperatur ganz bestimmte technische Grenzen gesetzt. Zur Lösung dieser grundsätzlichen Probleme reicht nun der über Kobalt und Nickel als Kontaktgrundstoff gesammelte empirische Erfahrungsschatz nicht aus, da sich der Eisenkontakt noch durch besondere Wandlungsfähigkeit im Reaktionsmechanismus gegenüber den beiden Schwisterelementen auszeichnet. Beim Kobalt und Nickel kennen wir 2 Arten der Kohlenoxydreduktion, einmal wird der Sauerstoff des Kohlenoxydes unter Bildung von Kohlenwasserstoffen als Wasser abgespalten ( $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ), auf die 2. Art tritt der Sauerstoff des Kohlenoxyd als Kohlendioxyd aus, jedoch unter Bildung des unerwünschten Methans ( $2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ). Beim Eisen kennen wir noch eine dritte und zwar die hauptsächlich vorwiegende Reaktionsart, bei welcher der Sauerstoff zwar auch als Kohlendioxyd austritt, jedoch unter Bildung von Kohlenwasserstoffen ( $2\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_2 + \text{CO}_2$ ).

Hierzu darf noch am Rande vermerkt werden, dass die in den Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle von Fischer und Tropsch gemachte Feststellung, dass bei Eisen-Kupferkontakten die Reaktion immer über die Bildung von Kohlendioxyd verläuft, während Wasserbildung nicht zu beobachten ist, nach unseren Untersuchungen nicht mehr zutrifft. Wir haben Eisenkatalysatoren entwickelt, bei denen die Kohlenoxydreduktion wenigstens zu einem beträchtlichen Teil über die Wasserbildung geführt werden kann, sodass wir dem von Fischer und Tropsch bereits 1926 zum Ausdruck gebrachten aber nicht verwirklichten Idealfall der Anwendung von Wassergas unter Bildung

- 5 -

von gleichen Teilen Kohlendioxyd und Wasser nach der Gleichung  $3 \text{ CO} + 3 \text{ H}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2$  schon wesentlich näher gekommen sind. Näheres hierüber möchte ich heute noch nicht ausführen, da die Arbeiten auf diesem Gebiet noch nicht abgeschlossen sind.

Der Reaktionsweise entsprechend muss nun jeweils auch die Zusammensetzung des Gases gewählt werden, bei Wasserbildung das  $\text{CO}/\text{H}_2$  Verhältnis 1:2, bei Kohlendioxydbildung 2:1 oder bei Vorliegen beider Reaktionsarten 1:1, d.h., das Mischungsverhältnis, wie es im technischen Wassergas vorliegt. Es ist selbstverständlich, dass je nach der Arbeitsweise auch die Art der gebildeten Kohlenwasserstoffe eine von einander verschiedene ist. Arbeitet ein Eisenkontakt mit kohlenoxyd-reichem Gas über Kohlendioxyd, so entstehen sehr olefinreiche Produkte, bei Wasserbildung mit einem wasserstoff-reichen Gas nehmen die Produkte einen etwas mehr gesättigten Charakter an. Diese Variationsmöglichkeiten, die den Eisenkontakt vom Kobalt- und Nickelkontakt abheben, sind an und für sich durchaus wünschenswert, andererseits bedeuten sie für die Entwicklung eine erhebliche Erschwerung.

Nachdem ich in kurzen Zügen die Probleme angedeutet habe, die sich bei der Entwicklung des Eisenkatalysators aufwerfen, komme ich nun zur Mitteilung einzelner Ergebnisse eigener Arbeiten auf diesem Gebiete, die auf Rheinpreussen gemeinsam mit Herrn Dr. Ackermann und später auch mit Herrn Dr. Ruschenburg durchgeführt wurden. Mit Einzelheiten aus der nunmehr bald vierhährigen Arbeit werde ich Sie nicht belästigen, sondern mich, dem Gebot der Kürze folgend, im wesentlichen auf die Mitteilung des Erreichten beschränken.

#### Eigene Arbeiten.

Die Zielsetzung unserer Arbeiten bestand nicht allein darin, einen "Ersatz" des Kobalt durch Eisen schlechthin zu erreichen, sondern die Kohlenwasserstoffsynthese am Eisen so weit durchzubilden, dass sie gegenüber der Synthese am Kobalt nicht eine Notlösung, sondern vielmehr eine Verbesserung in technischer und wirtschaftlicher Beziehung darstelle. Wir begannen auf Rheinpreussen mit unserer Arbeit im Frühjahr 1937, und zwar von Anfang an nach 2 Arbeitsrichtungen hin, einmal in Fortführung der im KWI begonnenen Arbeiten und weiter bei Normaldruck und weiter bewusst anknüpfend an die "Synthol" Arbeiten Franz Fischer's aus den Jahren (1922 - 1924) unter Anwendung von erhöhtem Gasdruck mit dem Ziele der Herstellung klopffester Benzine. Die Wiederaufnahme der Druck-

versuche mit Eisenkontakten erschien uns deswegen sehr aussichtsreich, da in den 10 Jahren, die die Synthearbeiten schon zurücklagen, mit Eisenkatalysatoren immerhin schon erhebliche Fortschritte erzielt waren, die unter den Bedingungen des erhöhten Druckes noch nicht ausgenutzt waren.

Bei Aufnahme unserer Arbeiten war der Stand der Entwicklung, ausser den hier als bekannt vorausgesetzten Veröffentlichungen Franz Fischer's, so, dass nach Arbeiten von K. Meyer mit einem Eisen-Kupfer-Kontakt, der 25% Kupfer enthielt, mit einem Synthesegas mit 28% CO und 56% H<sub>2</sub> auf die Dauer von 4 - 5 Wochen eine Ausbeute von etwa 55 g an flüssigen Kohlenwasserstoffen je Ncbm erhalten wurden. Die Umsetzungen erfolgten ausnahmslos über Kohlendioxyd, die Temperaturen lagen zwischen 228 - 235°. Das bei diesen Versuchen gewählte CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis 1:2 war für die Arbeitsweise des Katalysators das denkbar ungünstigste, die Reaktion über Kohlendioxyd erforderte vielmehr das umgekehrte Verhältnis von 2 CO auf 1 H<sub>2</sub>. Die theoretisch mögliche Ausbeute konnte bei der angewandten Gaszusammensetzung CO : H<sub>2</sub> = 1:2 95 g je cbm nicht übersteigen. Versuche, mit einem hohlen oxydreicheren Gas zu arbeiten, brachten keinen Erfolg, da nach anfänglich guten Ausbeuten der Katalysator bei Normaldruck sehr schnell in seiner Aktivität abfiel. Auch Bemühungen, die Synthese bei Normaldruck über Wasser zu leiten, brachten u.W. bei den damaligen Versuchen aus dem KWI nicht den erwarteten Erfolg.

Das Ergebnis der von uns auf dem Gebiet der Normaldruckeisensynthese weitergeführten Arbeiten besteht zur Zeit in einer Verlängerung der Lebensdauer und folglich auch der Dauerausbeute bei einem wesentlich einfacher zusammengesetzten und daher auch billigeren Katalysator. Auch gelingt es uns, mit einem Gas zu arbeiten, das mehr Kohlenoxyd enthält, ohne dass der Katalysator dadurch geschädigt wird. Diese Erfolge wurden erzielt durch Vermeidung von Nebenreaktionen, deren Produkte eine allmähliche Vergiftung des Katalysators bedingen. Aber auch bei unseren Versuchen sind wir trotz wesentlich höherer Ausbeute beim Arbeiten bei Normaldruck noch weit entfernt von derjenigen Flüssigproduktausbeute, wie der Kontakt sie liefert. Da bei diesem Entwicklungsstand die Normaldrucksynthese an Eisenkontakte besonders für den Aussenstehenden kein allzu grosses Interesse bietet, nehme ich von der Mitteilung von Einzelheiten Abstand. Die Arbeiten werden fortgeführt, bei positivem Ausgang werden wir dann nähere Mitteilungen machen.

Bei Beginn unserer Arbeiten waren wir uns klar darüber, dass der Eisenkatalysator nur dann technisches Interesse finden würde

wenn zumindest die Ausbeute mit den Ausbeuten am Kobaltkontakt zu konkurrieren im Stande war. Dieses war aber wiederum nur möglich, wenn entweder das  $\text{CO-H}_2$ -Verhältnis der Arbeitsweise des Eisenkontaktes entsprechend gefahren werden konnte oder wenn umgekehrt die Arbeitsweise des Eisenkatalysators dem wasserstoffreichen Mischgas angepasst wurde. Unsere Aufgabe war daher mit anderen Worten, einen Eisenkatalysator bzw. Betriebsbedingungen zu finden, bei denen entweder ein Betrieb mit Kohlenoxydreichem Gas möglich war oder bei denen der Eisenkontakt zur Arbeitsweise der Kobalt oder Nickelkatalysatoren, d.h., zur Wasserbildung gezwungen wurde.

Schon die ersten Druckversuche mit eigenen Eisenkontakten, die wir im Frühjahr 1937 in bewusster Anlehnung an Fischer's Syntholarbeiten anstellten, zeigten 2 auffallende Befunde, die die Möglichkeit eröffneten, dass beide Forderungen bei Arbeiten unter Druck erfüllt werden können. Wir fanden bei diesen ersten Versuchen nämlich - allerdings mit einem wesentlich aktiveren Katalysator -, dass bei Arbeiten mit Wassergas (1CO auf 1H<sub>2</sub>) bei Drucken von 7 - 10 atü und einer Temperatur von 210° bei fast vollständiger Aufarbeitung des Kohlenoxydes unter Bildung von 80 g Flüssigprodukten auffallend grosse Mengen Wasser, nämlich bis zu 40 g je cbm, entstanden und dass weiter der Leistungsabfall des Katalysators trotz Betrieb mit Wassergas kaum spürbar war. Auf der einen Seite schien der schädigende Einfluss höherer CO-Konzentrationen durch Druckenwendung offensichtlich ausgeschaltet werden, auf der anderen Seite schien die Hoffnung berechtigt, durch Anwendung eines wasserstoffreichen Synthesegases und Durckenwendung die beim Wassergas beobachtete Wasserbildung noch wesentlich steigern zu können. Aus dieser Erfahrung heraus wurden nun im Druckgebiet zwischen 5 und 100 atü Versuche sowohl mit kohlenoxydreichen als auch mit wasserstoffreichen Gasen ange stellt. Mit wasserstoffreichen Gasen konnten wir damals bei mittleren Drucken von 7 - 15 atü bis zu 80 g Wasser je cbm Synthesegas unter Bildung von etwa 85 g flüssigen und festen Produkten erzielen, fast 30% hiervon bestanden aus Paraffin. Der Umsatz konnte also zu etwa 1/3 über die Bildung von Wasser geleitet werden. Heute sind wir in dieser Richtung mit andersartigen Kontakten schon weiter gekommen. Hierüber möchte ich heute jedoch nicht berichten, da die Arbeiten vor dem Abschluss stehen.

Wesentlich grössere Erfolge brachten die Versuche mit kohlenoxy-reichen Gasen. Hier gelang schon gleich im Anfang durch Umstellung von Normaldruck auf Mitteldruck an Eisen-Einstoffkatalysatoren, unter Verwendung von Gasen, die 3 Teile CO auf 2 Teile Wasserstoff enthalten, Ausbeuten zu erhalten, die den damaligen Kobaltausbeuten durchaus ebenbürtig waren. Die Laufzeit dieser Kontakte schien fast unbegrenzt und für eine schnelle Entwicklung sogar unbequem lang zu sein. Schädigungen durch zu hohen Kohlenoxyd Gehalt waren also bei Anwendung von Druck ausgeschlossen. Die Produkte waren wasserklar, leicht gelb gefärbt und fast frei von auskristallisiertem Paraffin. Wenige Monate später machte dann Franz Fischer im Dezember 1937 gelegentlich eines Vortrages über die Mitteldrucksynthese die ersten vorläufigen Mitteilungen über die Eisenkontaktendrucksynthese, die eine für uns überraschende vollständige Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen brachte. Die überraschende Erscheinung, dass der bei Normaldruck zweifellos schädigende Einfluss hoher Kohlenoxydkonzentration bei Anwendung von Druck verschwindet, brachte uns zu folgender Arbeitshypothese: Bekanntlich beruht die Bildung von Kohlenwasserstoffen an Kontakten der achten Gruppe des periodischen Systems nach der Theorie von Franz Fischer auf den beiden konkurrierenden Reaktionen der Carbiddbildung und der Carbidhydrierung. Beim Eisenkatalysator ist das Carbiddbildungsvermögen bei Normaldruck anscheinend stärker als das Hydrierungsvermögen. Zumindest scheint für ein einwandfreies Funktionieren der Synthese ein bestimmter Mindest-Partialdruck des Wasserstoffs erforderlich zu sein, um die aus dem Kohlenoxyd gebildeten Carbide schnell genug zu hydrieren und die aktiven Stellen des Katalysators wieder in Bereitschaft zu neuer Carbiddbildung zu bringen. Liegt der absolute Wasserstoffdruck, d.h. die Wasserstoffkonzentration unter der Mindestgrenze, so werden allmählich alle aktiven Stellen des Katalysators durch Carbiddbildung blockiert und die Aktivität fällt sehr schnell ab. Bei Arbeiten unter Normaldruck liegt der Mindestdruck an Wasserstoff etwa bei 0,5 ata. Im Falle der Verwendung von Wassergas wird bei etwa 60%iger CO-Aufarbeitung dieser Druck im Endgas schon unterschritten, bei Verwendung von Gas mit noch höherem CO-Gehalt liegt er schon im Synthesegas zu niedrig, der Kontakt "vercarbidiert" oder verkohlt, die Aktivität sinkt rapide ab. Beim Arbeiten mit erhöhtem Gasdruck, z.B. bei 10 atü, beträgt der Wasserstoffdruck bei Verwendung

von Wassergas bei 60%igem Umsatz von CO nach 3 ata. Bei einem Anfangsgas von 3 Vol CO und 2 Vol H<sub>2</sub> und einem CO-Umsatz von 91% noch 1 ata und bei einem Gas mit 2 Vol CO und 1 Vol H<sub>2</sub> bei 81% igem Umsatz noch 0,5 ata. Arbeitet man mit einem Wasserstoffendruck von etwa 1 ata, wie dieses bei einem Gas mit 3 Teilen CO und 2 Teilen H<sub>2</sub> bei einem Druck von 10 atü der Fall ist, so hat man nicht nur hohen Umsatz, grossen Verflüssigungsgrad, sondern auch eine lange Lebensdauer des Eisenkatalysators zu erwarten. Diese Hypothese setzt voraus, dass das Carbidbildungsvermögen bei Druckerhöhung nicht in gleichem Masse ansteigt wie das Hydrierungsvermögen. Dieses ist dann der Fall, wenn der Eisenkatalysator vor dem Betrieb mit erhöhtem Druck zunächst bei Normaldruck angefahren oder formiert wird. Nach unseren Erfahrungen kann auch unter diesen Bedingungen ein Höchstmass an Aktivität erreicht werden. Wird der Eisenkatalysator sofort unter vollem Mitteldruck angefahren, so erreicht er kaum jemals volle Aktivität, auch hier überwiegt die Carbidbildung die Hydrierung. Wir wissen, dass unsere Hypothese nicht ganz frei von Widersprüchen ist, wir konnten jedoch mit ihrer Hilfe die überraschenden Unterschiede im Verhalten des Katalysators bei Normaldruck und bei Mitteldruck erklären und verdanken ihr manche Anregungen, aus den wir auch mit Erfolg die praktischen Folgerungen gezogen haben.

### Ergebnisse

#### 1) Katalysator.

Unsere Hauptarbeit richteten wir naturgemäss auf die Entwicklung geeigneter Katalysatoren, von denen wir mehrere brauchbare Typen für die verschiedensten Zwecke ausgearbeitet haben. Im folgenden berichte ich jedoch der Kürze halber nur von dem am meisten untersuchten und am längsten beobachteten Einstoffkatalysator. Wie schon der Name sagt enthält dieser Katalysator keine der übliche Zuschläge wie Kupfer, Mangan, Aluminium usw. Er besteht lediglich aus Eisen und erhält seine Aktivität nur durch eine besondere Herstellung, nach der eine ganz bestimmte Modifikation des Eisenoxyds erhalten wird. Die Auffindung dieses in seiner Einfachheit, wie in seiner Wirkung verblüffenden Katalysators gelang uns durch Anwendung modernster Methoden der katalytischen Chemie, deren Verwendung bei der Erforschung der Katalytischen Vorgänge bei der Benzinsynthese unseres Wissens noch nicht bekannt geworden ist.

#### I a) Mechanische Eigenschaften.

Der Katalysator hat rein äusserlich etwa die Struktur des Silicagels, mit dem es auch die ausserordentliche Härte und mechanische Festigkeit teilt. Diese Festigkeit verliert der Katalysator auch nicht während des Betriebes. Schon in den mechanischen Eigenschaf-

ten unterscheidet sich dieser Einstoffkontakt vorteilhaft von den jetzigen Kobaltkontakten. Sein Schüttgewicht ist ausserordentlich gross, so, dass die Ofenleistung, nach dem Raum gemessen, bei diesem Eisen-Einstoffkatalysator rund  $2\frac{1}{2}$  bis 3 mal so gross ist, wie bei derzeitigen Kobaltkontakt.

#### Herstellung.

Die Herstellung unseres Einstoffkatalysators ist ebenso überraschend einfach wie seine Zusammensetzung. Wir haben diese Herstellung bereits im halbertechnischen Massstab mit Ansätzen von 10 kg und mehr unter Erzielung reproduzierbarer, höchster Aktivität seit mehreren Jahren durchgeführt. Dass bei derartig billigem Ausgangsmaterial und einfachster Herstellung die Katalysatorkosten eine ganz ungeordnete Rolle spielen, liegt auf der Hand. Ihre Bedeutung sinkt bei Betrachtung der Lebensdauer und der Ausbeute noch weiter herab. Ganz im Anfang machte die Reproduzierbarkeit des Eisenkatalysators grosse Schwierigkeiten, die, wie wir erfahren, im KWI für Kohlenforschung auch heute noch nicht gehoben sind. Dort ist man bei der Kontaktherstellung von anscheinenden Zufälligkeiten abhängig, welche die ganze Arbeit sehr erschweren und eine technische Durchführung sehr in Frage stellen. Wir haben diese Schwierigkeiten in ihrer Ursache erkannt und schon seit längerer Zeit beseitigt. Für uns bietet die Herstellung reproduzierbarer guter Eisenkatalysatoren kein Problem mehr.

#### Ausbeute und Lebensdauer.

Bei Angabe der Ausbeute und der Lebensdauer müssen beim Eisenkontakt andere Massstäbe angelgt werden, als beim Kobalt-Normaldruck-Kontakt, da gerade die Lebensdauer unseres Einstoffkatalysators nicht nach Wochen und Monaten, sondern nach Jahren gerechnet werden muss. Auf Reingas bezogen beträgt die Gesamtausbeute an Gasol, festen und flüssigen Produkten im Durchschnitt im ersten halben Jahr über  $145 \text{ g/Nm}^3$ . Nach einjähriger Betriebsdauer sinkt diese Gesamtausbeute im Durchschnitt auf  $143 \text{ g}$ . Nach eineinhalbjähriger Betriebszeit werden noch  $132 \text{ g}$  Gesamtprodukte je  $\text{Nm}^3$  Reingas erhalten. Diese Angaben beziehen sich auf ein einstufiges Verfahren ohne Kreislauf und ohne Zwischenregenerationen. Bei Anwendung mehrerer Stufen oder im Kreislauf lassen sich diese Ausbeuten unseren Erfahrungen nach noch steigern. Über die endgültige Lebensdauer unseres Einstoffkatalysators können wir noch nichts aussagen, da unsere ersten Kontakte nach 15 monatiger reiner Laufzeit durch äussere Einflüsse - Versagen der Temperaturregler, Einfrieren von Gasleitungen usw. - in ihrer Aktivität

schwer geschädigt wurden. Der Kontakt mit der längsten Betriebszeit läuft nunmehr, obwohl auch dieser schwer geschädigt wurde, 19 Monate, ergibt noch heute wasserklare Flüssigprodukte in einer Gesamthöhe von 130 g je Nm<sup>3</sup> Reingas einschl. Gasol. Die Angaben von Spitzenausbeuten hat beim Eisenkatalysator keinen Sinn, lassen sich doch unter bestimmten Umständen ohne weiteres Ausbeuten von 160 g je Nm<sup>3</sup> Reingas erzielen.

#### Verflüssigungsgrad, Methanbildung und CO-Umsatz.

Der Kohlenoxydumsatz kann im ersten Halbjahr der Laufzeit anfeiner Höhe von 92% gehalten werden, bei einem Verflüssigungsgrad von 73% und einer Methanbildung von 9% des umgesetzten Kohlenoxyd. Mit fortschreitender Betriebsdauer tritt auch beim Eisenkatalysator eine Verschiebung innerhalb der Ausbeute an verwertbaren Produkten in Richtung der Bildung leichtsiedender und der Gasolkohlenwasserstoffe ein. Alle diese Angaben verstehen sich auf den einstufigen Betrieb.

#### Raumausnutzung bzw. Raumeschwindigkeit.

Infolge der hohen Dichte unseres Eisenkatalysators erreicht man bei normaler Gasbelastung eine Raumeschwindigkeit von bis zu 270, d.h. in einer Stunde wird an Gasvolumen das 270-fache des Ofenvolumens durchgesetzt. Zum Vergleiche diene die Raumeschwindigkeit bei der Kobalt-Normaldrucksynthese, die maximal beim Einstufenverfahren nur etwa 150 beträgt, d.h. in einer Stunde wird an Gasvolumen das 150-fache des Ofenvolumens durchgesetzt. Bei dem im Betrieb zurzeit übliche 2-Stufenverfahren vermindert sich die Raumeschwindigkeit, wenn man das gesamte umgesetzte Gas auf sämtliche arbeitenden Ofen bezieht, sogar auf nur 70. Die Raumausnutzung beim Eisenkatalysator ist im günstigsten Falle 3,5 - 3,8 mal so hoch wie beim Normaldruckbetrieb mit Kobaltkontakten. Diese Spitzenbelastung pflegen wir im Laufe der Betriebszeit zu senken, so dass die mittlere Raumeschwindigkeit noch etwa 170 - 190 beträgt.

#### Bedingungen der Synthese und des Betriebes.

Ein grosser Vorzug des Eiseneinstoffkatalysator gegenüber dem Kobaltkontakt liegt darin, dass er nicht mit Wasserstoff reduziert zu werden braucht, was ja bekanntlich in der ersten Zeit ausserordentliche Schwierigkeiten bereitet hat, und m.W. auch heute nur unter grossem Aufwand durchzuführen ist. Die Inbetriebnahme des Eisen-Einstoffkatalysators, wie auch unserer übrigen Eisenkatalysatoren, erfolgt unter bestimmten, leicht zu schaffenden Bedingungen mit dem für die Synthese bestimmten Synthesegas.

Diese Formierung, wie wir die Inbetriebnahme bezeichnen, ist allerdings sehr wesentlich für die Aktivität des betreffenden Kontaktes. Für das richtige Arbeiten des Eisenkatalysators unter Druck ist ein ganz bestimmter Kohlunugszustand erforderlich, der sich ganz wesentlich von dem bei Normaldruck vorherrschenden unterscheidet.

Die genaue Erfassung des richtigen Kohlunugsgrades ist jedoch eine leicht einzuhaltende Bedingung. Ich betone hierbei, dass wir auf Grund unseres besseren Katalysators nicht - wie bei den Kontakten des KWI - auf eine Formierung bei Unterdruck mit Kohlenoxyd und höheren Temperaturen angewiesen sind.

Die Synthesetemperatur liegt je nach der Arbeitsweise der Katalysatoren zwischen 210 und 260°, der Synthesedruck zwischen 5 und 20 atü, normalerweise im engeren Gebiet zwischen 9 und 15 atü. Die optimale Gaszusammensetzung liegt, falls der Eisenkatalysator über Kohlensäure arbeitet, bei ungefähr 3 Teilen CO und 2 Teilen H<sub>2</sub>.

Im folgenden gebe ich zur genaueren Charakterisierung eine Anfangs- und Endgasanalyse eines Einstoffkatalysators bei Arbeiten über Kohlensäure.

	<u>Anfangsgas</u>	<u>Endgas</u>
CO <sub>2</sub>	4,5	64,2
skw	0,10	3,6
O <sub>2</sub>	0,0	0,0
CO	54,6	6,2
H <sub>2</sub>	35,4	6,5
CH <sub>4</sub>	0,6	9,7
C-Zahl	1,0	1,78
N <sub>2</sub>	4,8	9,8

#### Eigenschaften der Produkte.

Ich komme nun auf die Eigenschaften der über dem Eiseneinstoffkatalysator gebildeten Produkte zu sprechen und beschränke mich auf solche, die beim Arbeiten über Kohlensäure entstehen. Die folgenden Angaben beziehen sich auf das Durchschnittsprodukt einer einjährigen Betriebszeit. Das spez. Gewicht der Gesamtausbeute an Flüssigprodukten beträgt 0,710 bis 0,715.

Das Siedeverhalten liegt wie folgt: 54 Gewichtsprozent der Flüssigprodukte sieden bis 120°, 63 Gew. % bis 150°, 67 Gew.% bis 165°, 73 - 75 Gew.% bis 195°. Der Olefingehalt der Fraktionen liegt mit fallender Siedelage zwischen 45 bis über 70%. In den Fraktionen bis 150° sind bis zu 7% alkoholartige Körper nachzu-

weisen. Die motorischen Eigenschaften, gemessen an der Oktanzahl liegen bei stabilisierten Fraktionen wie folgt:

Fraktion bis 120°	O.Z.	85
" " 150°	"	76
" " 165°	"	73
" " 195°	"	66

Sie sehen aus diesen Zahlen, dass man das am Eisen erhaltene Benzin wirklich als solches ansprechen kann, im Gegensatz zum Kobaltbenzin, das mit den Oktanzahlen unvergleichlich viel tiefer liegt. Ein Vercracken der am Eisenkontakt erhaltenen Kohlenwasserstoffe ist nicht mehr notwendig. Die genannten hohen Oktanzahlen führen wir einmal zurück auf die verhältnismässig tiefe Siedelage, auf den grösseren Gehalt an Iso-Kohlenwasserstoffen, auf den Gehalt an alkoholartigen Körpern und auf den hohen Olefingehalt. Das Eisenbenzin erfüllt ebenso wie das Kobaltbenzin alle Anforderungen an den Reinheitsgrad. Bezüglich der Verharzung sind die am Eisen erhaltenen Benzinolefine genau so harmlos wie die Kobaltolefine. Das motorische Verhalten ist einwandfrei, ich fahre das am Eisenkontakt erhaltene Benzin seit vielen Monaten. Trotz der hohen Klopfestigkeit der Benzinfraktion zeigen die Dieselmotortofffraktionen gute Zündwilligkeit, dieselbe liegt je nach der Siedelage zwischen 55-72 Cetan, entsprechend 71 bis über 100 Cetan.

Das zu den soeben gekennzeichneten Produkten gehörige Gasol enthält über 50% C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe und besteht zu rund 60 - 75% aus Olefinen.

#### Apparatives.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse wurden sowohl in der Laboratoriumsapparatur als auch im halbtechnischen Maßstabe erzielt. Auf die halbtechnischen Versuche haben wir von Anfang an den grössten Wert gelegt, da nach den Erfahrungen der Kobaltsynthese die Divergenz zwischen Laboratoriumssynthese und der grosstechnischen Apparatur zu gross ist, um irgendwelche Rückschlüsse zu ziehen. Unsere halbtechnische Apparatur zeigt eine Stundenleistung von rund 10 cbm Gasdurchsatz auf, bietet also schon die Möglichkeit, jene technischen Schwierigkeiten zu erkennen, die beim Grossbetrieb zu erwarten sind, zumal wir uns bei der Konstruktion dieser Öfen um grosstechnisch einfach ausführbare Formen bemüht haben.

Diese Versuchsanlage läuft nunmehr ununterbrochen seit mehr als 2 Jahren. Aus Gründen der Zeitersparnis haben wir jedoch die einzelnen Katalysatoren nicht länger als 7 Monate gefahren. In dieser Zeit waren die Ergebnisse die gleichen wie im Laboratoriumsversuch. Darüber hinaus erlaubten die halbtechnischen Versuche einen wesentlich besseren Einblick in den Reaktionsverlauf, besonders hinsichtlich wärmetechnischer Auswirkung. Wir haben neben der Entwicklung der Synthese gerade auf die Ofenkonstruktion unsere besondere Aufmerksamkeit gerichtet, da die technische Reife m.E. der Synthese am Eisenkontakt nur noch eine Frage der geeigneten Ofenkonstruktion ist. Wie ich schon eingangs betonte, bedeutet die hohe Reaktionstemperatur des Eisenkontaktes eins seiner Hauptprobleme. Bietet schon die Beherrschung dieser Temperaturen an und für sich Schwierigkeiten, so ist bei der grossen Raumgeschwindigkeit bzw. hohen Katalysatordichte die genügend schnelle Abfuhr der Reaktionswärme ein durchaus ernst zu nehmendes Problem. Diese schnelle Abfuhr der Reaktionswärme ist beim Eisenkontakt noch viel wichtiger als beim Kobaltkontakt, da die Gefahr der Kohlenstoffabscheidung bzw. Ofenverstopfung hier wesentlich grösser ist. Bleibt man bei der bewährten Abfuhr der Reaktionswärme durch Wasser, so sind im Kühlteil des Ofens wenigstens bei den bisher bekannten Öfen Dampfdrucke von bis zu 50 atü zu erwarten, was zwar technisch zu bewältigen ist, aber den Kontaktöfen sehr verteuert. Von anderer Seite ist vorgeschlagen worden, zur Vermeidung der hohen Kühlwasserdrucke auf Ölkühlung überzugehen, wie sie Franz Fischer bei den ersten Bontinsyntheseöfen angewandt hat. Hierin sehen wir allerdings keine befriedigende Lösung, da durch die Notwendigkeit eines eigenen Wärmeaustauschsystems ausserhalb des Ofens nicht wesentlich verbilligt wird, gegenüber der direkten Wasserkühlung bei hohen Drucken; auf der anderen Seite befürchten wir, dass selbst bei hohen Umlaufgeschwindigkeiten des Kühlöles dessen Wärmeaufnahmevermögen nicht ausreicht, um eine einwandfreie und ausreichende Wärmeabfuhr zu gewährleisten. Ausgehend von dem Gedanken, dass Wasser in jeder Hinsicht das ideale Kühlmittel gerade für Benzinsyntheseöfen ist, haben wir einen Ofen entwickelt, bei welchem die Reaktionswärme zwar auch durch Verdampfung vom Wasser entzogen wird, wobei aber der Druck des Synthese-Ofen-Dampfkesselsystems nicht über 10 atü liegt bei einer Synthesetemperatur von 210 - 260°. Ein dergleichen Ofen ist augenblicklich noch in der Entwicklung, ich muss es mir daher versagen, hierüber nähere Mitteilungen zu machen.

5008

Unabhängig hiervon sind wir einen gänzlich anderen Weg gegangen, der geeignet erscheint, sowohl die Gefahr der Kohlenstoffabscheidung bzw. Ofenverstopfung zu bannen als auch die Beherrschung der hohen Temperaturen und grossen Reaktionswärme ideal zu lösen. Dieser Weg besteht in der Anwendung der Eisenkontakt-Synthese in der flüssigen Phase, d.h. in einer Aufschlemmung bzw. Emulsion des Kontaktes in Syntheseöl. Die Vorteile eines solchen Verfahrens, sowohl in verfahrensmässiger als auch ofentechnischer Hinsicht, liegen auf der Hand: Durch die innigste Berührung des Kühlmediums mit dem Katalysator unter gänzlichem Fortfall der Trennwand zwischen beiden wird ein idealer Wärmeaustausch geschaffen, bei dem Überhitzung oder Kohlenstoffabscheidungen bzw. Verstopfungen fast ausgeschlossen sind. Die mir bekannten <sup>bisher</sup> Vorschläge zur Durchführung der Benzin-Synthese in der flüssigen Phase aus dem KWI in Mülheim scheinen uns wenigstens in apparativer Hinsicht wenig ermutigend zu sein. Wir glauben aber gerade hinsichtlich der Konstruktion unseres Flüssigphasenofens durch ausserordentliche Einfachheit einen wesentlichen Fortschritt erzielt zu haben. Selbstverständlich bringt die Synthese in der Flüssigphase wieder zahlreiche neue Probleme, so, dass wir abschliessend hierüber noch nicht berichten wollen, zumal die Durchführung dieser Versuche bei der enormen Lebensdauer unserer Katalysatoren viel Zeit erfordert. Wir können heute jedoch schon soviel sagen, dass wir in der Flüssigphase in unserer Anordnung grundsätzlich den gleichen Umsatz erzielen können wie in der Gasphase.

Wie ich eingangs ausführte, bestehen um die Synthese von Kohlenwasserstoffen am Eisenkontakt noch einige andere Probleme, wie Gaserzeugung, Gasreinigung, Auswaschung, sowie Wiedereinsatz der Endgaskohlensäure u.a. mehr. Für die Behandlung dieser Probleme scheint mir jedoch die Zeit schon zu weit fortgeschritten, ich komme daher zum Schluss meiner Ausführungen.

Wie ich schon eingangs betonte, braucht über die Bedeutung der Synthese von Kohlenwasserstoffen heute nicht mehr diskutiert zu werden. Bei der rapiden Entwicklung der Benzinsynthese nach Fischer und Tropsch besonders in der Richtung der Weiterverarbeitung der Primärprodukte, die das Benzin in absehbarer Zeit als Nebenprodukt erscheinen lässt, verdient der Eisenkatalysator aber ganz besondere Beachtung, da die an ihn herstellbaren Produkte infolge des hohen Gehaltes an ungesättigten Verbindungen, bis in die hochsiedenden Fraktionen hinein der Weiterverarbeitung noch ganz andere Möglichkeiten eröffnet, als das derzeitige Kobaltprodukt.

Ich möchte nun meine Ausführungen nicht schliessen ohne der wäit-sichtigen Förderung unserer Arbeiten durch Herrn Generaldirektor K o s t zu gedenken und ohne meinen Mitarbeitern, insbesondere aber Herrn Dr. Ackermann meinen selbstverständlichen Dank abzustatten.

gez. Kölbel.