

werte Temperaturerhöhung aufzunehmen und die Einstellung der Temperatur an den aktivsten Stellen des Kontaktes nicht dem Zufall der Wärmeableitung der einzelnen Kontaktglimmpünktchen zu überlassen, sondern die Temperatur des Gases, in dem der Kontakt staubförmig schwebt, selber zu bestimmen. Es ist sehr gut möglich, daß man erheblich größere Temperaturen dabei verwenden, nicht nur darf, sondern muß, und daß man dadurch größeren Einfluß auf die Art der Produkte gewinnt, die man zu haben wünscht. Zweckmäßig würde es dabei auch wahrscheinlich sein, die Gase mit dem Kontaktstaub nicht nur aufzuwirbeln, sondern auch umzuwälzen und dann neu hinzutretendes Gas durch ausreagiertes zu verdünnen, so daß das neue nicht zur Quelle einer stürmischen Reaktion werden kann. Allerdings muß man beachten, daß man mit der Temperatur nicht zu hoch gehen darf, damit die gewünschten Produkte auch bestehen bleiben können.

32. Über die Entwicklung unserer Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck.

Von Franz Fischer. Vortrag im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung Mülheim -Ruhr, am 15. Dezember 1930. Brennstoff-Chem. 11, 489 (1930).

I. Einleitung.

Ehe ich die weitere Entwicklung, welche die Benzinsynthese nach Franz Fischer und Tropsch in den letzten Jahren genommen hat, schildere, möchte ich des Zusammenhanges wegen an die früheren Arbeiten verwandter Art von Sabatier (1902) erinnern, der die Hydrierung des Kohlenoxyds zu Methan mit Eisen-, Nickel- und Kobaltkatalysatoren bei gewöhnlichem Druck durchgeführt hat. Platin war nach Sabatier für diese Zwecke ungeeignet. Später (1925) habe ich in Gemeinschaft mit Tropsch und Dilthey gefunden, daß eine ganze Reihe von Katalysatoren, darunter auch das von Sabatier für unbrauchbar gehaltene Platin, ebenfalls die Reaktion



Katalysieren. Daß unter geeigneten Versuchsbedingungen bei gewöhnlichem Druck aus Kohlenoxyd und Wasserstoff an Stelle von

Methan höhere aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere flüssige und feste, auf katalytischem Wege synthetisiert werden können, blieb Sabatier unbekannt.

Durch unsere Versuche über die Bildung von Synthol aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bzw. aus Kohlensäure und Wasserstoff wurden wir seinerzeit beeinflusst, an die Möglichkeit der zuletzt erwähnten Synthese zu glauben. Wir hatten nämlich beobachtet, daß die Drucken von mehr als 100 at von uns ausgeführte katalytische Bildung von Synthol aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nicht, wie wir bisher annahmen, an die hohen Drucke gebunden war, sondern daß sie sich bis zu einem Druck von 7 at hinab aufrecht erhalten ließ. Allerdings änderte sich dabei der Charakter der entstehenden Produkte. Statt der sauerstoffhaltigen Produkte traten immer mehr Kohlenwasserstoffe gasförmiger und flüssiger Art auf¹⁾. Es erschien deshalb denkbar, daß die Synthese von höheren Kohlenwasserstoffen auch bei Atmosphärendruck sich durchführen ließe, so daß man anstatt zur Sabatierschen Synthese des Methans bei Atmosphärendruck auch zur Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe, beispielsweise des Benzins, gelangen kann.

In der Tat gelang es uns dann 1925, durch Verwendung hochaktiver Katalysatoren und relativ niedriger Temperatur durch dauernde genaue gasanalytische Kontrolle des sogenannten Methans bald festzustellen, daß generell beim Senken der Temperatur unter diejenige, welche für die Methanbildung vorteilhaft war, Homologe des Methans bis hinauf zu flüssigen und festen Produkten entstehen²⁾. Hierbei zeigten sich als Katalysatoren Eisen und Kobalt, besonders in aktiver Form, geeignet, während reines Nickel nur Methan lieferte. Letzteres erklärten wir uns so, daß Nickel hinsichtlich der Hydrierungsfähigkeit der beste der drei Katalysatoren sei und deshalb dazu niege, das Kohlenoxyd gleich vollständig bis zum Methan zu hydrieren.

Bei Eisen und Kobalt kann, besonders bei Zugabe von polymerisierend wirkenden Substanzen zum Katalysator, die Hydrierungsgeschwindigkeit zu der Polymerisationsgeschwindigkeit so abgestimmt werden, daß die Hydrierung nur bis zur CH_2 -Stufe erfolgt und daß der CH_2 -Gruppe Zeit gegeben wird, sich zu aliphatischen kettenförmigen Kohlenwasserstoffen zu polymerisieren,

¹⁾ Umwandlung der Kohle in Öle 1924, Seite 320.

²⁾ DRP. 484337 und entsprechende Auslandpatente.

ehe durch die Vollendung der Hydrierung ein gesättigter Kohlenwasserstoff entsteht.

Daß die Art der Kontakt bzw. Die für sie nötige Temperatur nicht ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf ist, zeigen, wie uns schon lange bekannt, die beiden nachfolgenden Gleichungen:

bei Kobalt als Kontakt:



bei Eisen als Kontakt:



In dem einen Fall entsteht als Nebenprodukt vorwiegend Wasser, im anderen Fall Kohlensäure.

Seit dem Erscheinen unserer ersten Mitteilung im Jahre 1926 ist von uns und verschiedenen anderen Autoren eine ganze Reihe Veröffentlichungen über unsere Benzinsynthese erschienen, die ich im nachfolgenden sämtlich anführe, da ich beobachtet habe, daß dem einen und dem anderen verschiedene vor ihm erschienene Arbeiten entgangen sind.

Bisherige Literatur:

Die Arbeiten, welche über die Benzinsynthese bis heute erschienen sind, chronologisch geordnet:

1926.

Franz Fischer und Hans Tropsch. Über die direkte Synthese von Erdölkohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck. 1. Mitteilung. (Ber Dtsch. Chem. Ges. 59, 830/31 [1926].)

Franz Fischer und Hans Tropsch. Über die direkte Synthese von Erdölkohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck. 2. Mitteilung. (Ber Dtsch. Chem. Ges. 59, 832/36 [1926].)

Franz Fischer und Hans Tropsch. Über einige Eigenschaften der aus Kohlenoxyd bei gewöhnlichem Druck hergestellten synthetischen Erdölkohlenwasserstoffe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 923/25 [1926].)

Oliver C. Elvins und Alfred W. Nash. Synthetischer Brennstoff aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. (Fuel 5. 263/65 [1926].)

1927.

Oliver C. Elvins. Hydrocarbon synthesis from carbon monoxide and hydrogen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 56, 473 T p1927.)

Benito A. Buylla und J. M. Pertierra. Synthese höherer Kohlenwasserstoff aus Wassergas. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. Seccion technical 23. 36. Febr. Oviedo, Univ. Kohleninst.)

Franz Fischer und Hans Tropsch. Über die Synthese hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60, 1330/34 [1927].)

1928.

D. F. Smith, J. D. Davis und D. A. Reynolds, Synthese höherer Kohlenwasserstoffe aus Wassergas. I. (Ind. Engin. Chem. 20, 462/64 [1928].)

D. F. Smith, C. O. Hawk und D. A. Reynolds, Synthese höherer Kohlenwasserstoffe aus Wassergas. II. (Ind. Engin. Chem. 20, 1341 [1928].)

Erdeley und Nash. Ein Beitrag zu unserer Kenntnis über die Katalysatoren in der Synthese höherer Kohlenwasserstoffe aus Wassergas. (Journ. Soc. Chem. Ind. 47 (T). 219 [1928].)

Franz Fischer und Hans Tropsch. Zusammensetzung der bei der Erdölsynthese erhaltenen Produkte. (Brennstoff-Chem. 9, 21 [1928].)

1929.

Hans Tropsch und Herbert Koch. Über das synthetische Benzin aus Wassergas. (Brennstoff-Chem. 10, 337 [1929].)

C. Audibert und A. Raineau. Über die Verwendbarkeit und Wirkungsart von Eisenkatalysatoren auf Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische. (Ind. Engin. Chem. 21, 880/85 [1929].)

Shinjiro Kodama. Über die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds unter gewöhnlichem Druck. I. Untersuchung der katalytischen Wirkungen einiger Metalle mittels Erhitzungskurve. (Journ. Soc. Chem. Ind., Japa [Suppl.] 32, 4 B/5 B.)

Shinjiro Kodama. Über die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds unter gewöhnlichem Druck. II. Untersuchung der Einflüsse einiger Stoffe auf die katalytische Wirkung des Kobalts mittels Erhitzungskurve. (Journ. Soc. Chem. Ind., Japan [Suppl.] 32, 6 B [1929].)

Kiuhei Kobayashi und Ken-ichi Yamamoto, synthese von Petroleumkohlenwasserstoffen aus Wasserstoff und Kohlenoxyd unter gewöhnlichem Druck. (Journ. Soc. Chem. Ind., Japa [Suppl.] 32, 23 B/24 B. [1929].)

1930.

Shinjiro Kodama. Über die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds unter gewöhnlichem Druck. III. Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen mit dem Kobalt-Kupfer-Thorium-Katalysator. (Journ. Soc. Ind., Japan 32, B 285/86 [1929].)

Shinjiro Kodama. Über die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds unter gewöhnlichem Druck. IV. (Journ. Soc. Chem. Ind., Japan 33, 60 B [1930].)

M. G. Levi, Etudes sur les combustibles en Italie. Chimie et Industrie 23, 811 [1930].)

E. Berl und K. Jüngling. Über die Synthese höherer Kohlenwasserstoffe aus Wassergas bei Atmosphärendruck. (Ztschr. Angew. Chem. 43, 435/440 [1930].)

Shinjiro Kodama. Über die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds unter gewöhnlichem Druck. V. Die Einflüsse von Titanoxyd, Zirkonoxyd und Ceroxyd. (Journ. Soc. Chem. Ind., Japan 33, 202 B [1930].)

D. F. Smith, Ch. O. Hawk und P. L. Golden. Über den Reaktionsmechanismus bei der Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Wassergas. (Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 321/32 [1930].)

Sinjiro Kodama. Über die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds unter gewöhnlichem Druck. VI. Die Wirkung des Eisenkatalysators auf die Kohlenwasserstoffbildung. (Journ. Soc. Chem. Ind., Japan 33, 399 B [1930].)

Die Arbeiten der auswärtigen Autoren, die unsere Veröffentlichungen nachgearbeitet haben, haben im wesentlichen unsere Angaben bestätigt, gelegentlich aber auch Mitteilungen gemacht, die uns längst bekannt waren, die wir aber aus guten Gründen ebenso wie viele andere Tatsachen bisher nicht veröffentlicht hatten.

Aus der Liste der aufgeführten Abhandlungen ist zu erschen, daß von unserer Seite in den letzten Jahren keine Veröffentlichungen über die neuere Entwicklung der Synthese mehr gemacht worden sind. Es geschah dies, wie schon angedeutet, aus patentrechtlichen Gründen und weil wir mit der technischen Ausgestaltung des Verfahrens beschäftigt waren. Die beiden letzten Veröffentlichungen von unserer Seite betreffen dementsprechend nur die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte. Nunmehr aber scheint es wieder möglich, ja sogar geboten, über die weitere Entwicklung unserer Synthese zu berichten. Hierbei wird sich auch Gelegenheit finden, die Fortschritte darzustellen, welche in den letzten zwei Jahren gemacht worden sind, seitdem mein Mitarbeiter Dr. Tropsch durch die Berufung zum Direktor des Prager Kohlenforschungsinstituts leider nicht mehr die Möglichkeit hatte, an der weiteren Ausgestaltung mitzuwirken.

II. Entwicklung im Laboratorium.

Das Bild über den Stand der Benzinsynthese welches ich im folgenden auf Grund unserer weiteren Versuche entwerfen kann, ist ein wesentlich anderes als dasjenige, das aus den bisherigen Veröffentlichungen hervorgeht. Während wir absichtlich geschwiegen haben, haben die verschiedenen anderen Autoren über die besten Ausbeuten berichtet, die sie bekommen haben. Dies Ausbeuten reichen aber nicht an diejenigen heran, die wir in der Zwischenzeit durch Hochzüchtung der Katalysatoren erreichten. Wir haben außerdem eine Reihe von Fragen geklärt, die für die Durchführung des Prozesses von sehr wesentlicher Bedeutung sind, nämlich die Frage nach der Betriebsdauer und die Frage nach der Regenerationsfähigkeit der Kontakte. Besonders die Frage nach

der Betriebsdauer der Kontakte konnte nur geklärt werden, wenn die Prüfung über große Zeiträume erfolgte, also mindestens monatelange Prüfung jedes einzelnen Kontaktes, was trotz möglicher Parallelarbeit angesichts der vielen Hunderte von zu prüfendem Lpmtaltem außerordentlich viel Zeit erforderte. Da die Haltbarkeit der Kontakte wiederum abhängt von der Freiheit der verwendeten Gase von Kontaktgiften, so spielte für unsere Arbeiten auch die weitgehende Reinigung der technischen Gase eine wesentliche Rolle.

Die Schilderung der Entwicklung unserer Synthese im Laboratorium wäre nicht vollständig, wenn ich nicht einige Worte über das eigentliche Laboratoriumsgerät sagen würde, mit welchem wir arbeiten. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, benutzen wir immer noch wie

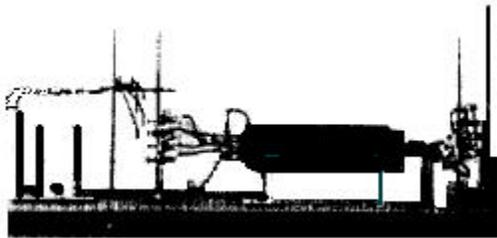


Abb. 1. Laboratoriumssofen.

früher Aluminiumblocköfen, welche mit Gas beheizt werden. Es hat sich aber in den letzten Jahren als zweckmäßig erwiesen, die Öfen, ohne daß sie dadurch größer geworden sind, so einzurichten, daß gleichzeitig an Stelle von nur einem Glasrohr 4 Glasrohre eingelegt werden können und außerdem ist ein ausgezeichneter Temperaturregulator, der von unserem Feinmechanikermeister Haage konstruiert ist, zur Verwendung gekommen, der durch Drosselung der Gaszufuhr die Temperatur automatisch auf 1° konstant hält und gegenüber den früher benutzten Regulatoren völlig unabhängig von den Schwankungen des Luftdruckes und der Raumtemperatur arbeitet.

Abgesehen von der Rausersparnis hat das Einlegen von 4 mit Kontakt beschickten Rohren in einen Aluminiumblock den Vorteil, daß man sicher ist, daß bei den Tag und Nacht hindurch laufenden Versuchen alle vier Kontakte auf alle Fälle, selbst wenn einmal das Heizgas ausbleiben sollte, genau dieselbe Temperaturbehandlung

erlitten haben. Wir beschickten stets das eine Rohr mit einem schon bekannten Kontakt und die anderen drei Rohre mit Variationen dieses Kontaktes, beispielsweise bei Mehrstoffkatalysatoren unter Variation der Menge eines der Bestandteile. Ferner haben wir in den letzten beiden Jahren uns nicht mehr auf eine Kondensationsanalyse der Reaktionsgase verlassen, sondern eine direkte Benzinbestimmung eingeführt. Wir ließen die Reaktionsgase der Öfen während der Nacht durch aktive Kohle gehen, am anderen Tage wurden dann jeweils die Rohre mit aktiver Kohle mit einer in flüssiger Luft befindlichen Vorlage verbunden, hiernach wurde die Vorlage evakuiert, das A-Kohle-Rohr erwärmt und das sich verflüchtigende Benzin in der Vorlage bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert. Nunmehr wurde die Vorlage abgenommen, auf Zimmertemperatur gebracht und dann das Benzin in ccm abgemessen.

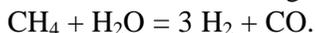
Soweit es die verfügbaren Arbeitskräfte zuließen, wurde tagsüber nicht nur die Kontraktion gemessen, sondern es wurden auch Gasanalysen in verschiedenen Stadien des Versuches vorgenommen, ferner die Menge des sich freiwillig abscheidenden Öles ermittelt und bei den Kobaltkontakten auch diejenige des Wassers gemessen.

Was nun die Herstellung der Kontakte angeht, so sind wir nach vielen Versuchen zu dem Ergebnis gekommen, daß die Eisen- und Kobaltkontakte am zweckmäßigsten durch Zersetzen ihrer Nitrate hergestellt werden. Die Aktivatoren wurden nach Möglichkeit zu den Nitraten von Eisen bzw. Kobalt von vornherein zugemischt und mit diesen gemeinschaftlich in Oxyde umgewandelt. Es hat sich nicht als zweckmäßig erwiesen, die kontakte vor ihrer Benutzung, so wie es für Nickelkontakt üblich ist, erst in Wasserstoff, z. B. bei 350° zu reduzieren. Wir haben im Gegenteil gefunden, daß das Oxydgemisch direkt in die Rohre eingefüllt und dann mit dem zur Synthese bestimmten Gas bei derselben Temperatur reduziert werden kann, bei der die Synthese stattfinden soll, bei Eisenkontakten beispielsweise bei 230° und bei Kobaltkontakten beispielsweise bei 200°. Diese Temperaturen ändern sich übrigens innerhalb gewisser Grenzen je nach der Gaszusammensetzung und der Aktivität des Kontaktes. Aber immer ist die Temperatur für den Eisenkontakt höher als für den Kobaltkontakt. Gute Kontaktmischungen sind beispielsweise Eisen—Kupfer 4:1 und Kobalt—Kupfer—Thorium 9:1:2. Man kann als Regel aufstellen, daß eine bestimmte Oxydmenge um so wirksamer ist, auf einem je größeren Kontaktraum sie sich verteilt befindet, sei es durch be-

sondere Auflockerung des Pulverkongkates oder durch Anwendung eines besonderen Trägermaterials.

Obwohl wir gefunden haben, daß im allgemeinen ein hochporöser Pulverkongkat, beispielsweise mit einem scheinbaren spez. Gewicht von 0.5 den man auf verschiedene Weise herstellen kann, das Maximum an Leistungsfähigkeit und an Betriebsdauer aufweist, sind doch für manche Zwecke Kontakte auf Trägern praktischer. Als solches Trägermaterial haben wir so ziemlich alles versucht, was in Frage kommen kann, von der relativ teureren Stuttgarter Masse bis zu gewöhnlicher Schamotte und Zechenkoks. Auch für die Herstellung der Trägerkontakte haben sich Nitate als zweckmäßig erwiesen.

Wir wollen nun zunächst einmal das ganze Verfahren an einem Versuche im Laboratorium kennenlernen. Als Gas werde ein Gemisch aus Spaltgas und Wassergas verwendet, und zwar ein solches, welches Kohlenoxyd und Wasserstoff etwa im Verhältnis 1:2 enthält. Was unter Wassergas zu verstehen ist, bedarf keiner Erläuterung und unter Spaltgas wird im folgenden ein Gas verstanden, welches durch Umsetzung von Kokereigas und Wasserdampf bei etwa 1000° erhalten wird. Bei dieser Gelegenheit wird vor allem das Methan des Kokereigases mit dem Wasserdampf umgesetzt nach der Gleichung:



Hierdurch wird aus 1 cbm Kokereigas mit einen 25 % Methan etwa 1.7 cbm Spaltgas mit annähernd 20 % Kohlenoxyd erhalten. Da das Spaltgas mehr als die notwendigen 40 % Wasserstoff enthält, das Wassergas jedoch zuviel Kohlenoxyd, so kann man durch Mischen dieser beiden Gase, z. B. im Verhältnis 1:0.9 ein Gas gewinnen, welches Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1: 2 enthält und dieses Gas sei im folgenden Mischgas genannt. Am zweckmäßigsten ist es übrigens für die Benzinsynthese Kohlenoxyd und Wasserstoff von vornherein in dem Verhältnis zu mischen, wie sie bei der Synthese verbraucht werden, d. h. dafür zu sorgen, daß das nicht umgesetzte Gas immer noch Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 2 enthält.

Derartiges Gas stellen wir uns in unserer Versuchsanlage, auf die ich später noch zu sprechen komme, her, und zwar das Wassergas in der üblichen Weise aus Koks in einem Wassergas-generator, das Spaltgas jedoch in einem gasbeheizten, von der Firma Krupp hergestellten, aus Nichrotherm bestehenden Ofen, der

eine Kontaktmasse enthält und ein Gemisch von Kokereigas und Wasserdampf verarbeitet. In der Versuchsanlage wird dieses Gasmisch von Schwefelwasserstoff befreit, der organisch gebundene Schwefel wird katalytisch in Schwefelwasserstoff umgewandelt, letzterer dann mit Ferricyankaliumlösung herausgewaschen und diese wieder elektrolytisch regeneriert. Mit einem Schwefelgehalt von maximal 0.2 g Schwefel in 100 cbm wird das Gas dem Laboratorium zugeführt und dann zu den Versuchen benutzt. Zur Sicherheit wird vor jeden Laboratoriumskontaktfen noch ein Gefäß mit aktiver Kohle geschaltet, damit nicht bei einer etwaigen Betriebsstörung der Kontakt vergiftet werden kann. Normalerweise aber ist die Vorschaltung der aktiven Kohle keineswegs notwendig. Wie schon ausgeführt, kam es bei unseren Versuchen natürlich nicht darauf an, nur für kurze Zeit günstige Effekte der Katalysatoren zu erhalten, sondern es kam darauf an, die Bedingungen zu erforschen, unter welchen der Kontakt nicht nur möglichst gute Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen gab, sondern auch diejenigen herauszufinden, unter welchen er monatelang diese günstigen Ausbeuten lieferte. Es gehören ganz andere Erfahrungen dazu, einen Kontakt von einer günstigen Lebensdauer von $\frac{1}{4}$ Jahr heranzuzüchten, als einen solchen zusammenzustellen, der 24 Stunden oder noch weniger gute Ausbeuten liefert.

Die Entwicklungsfähigkeit der Kontakte zeigt sich am besten durch folgende Gegenüberstellung:

Vor 2 Jahren gab ein Kontakt Eisen-Kupfer 4:1, alkalisiert mit 0.2 % Kaliumcarbonat, eine durchschnittliche Benzinausbeute von 20—25 ccm flüssige Produkte je cbm Spaltgas, wenn das Gas nur einmal über den Kontakt geleitet wurde. Um dieselbe Zeit gab ein Kobalt-Kupfer-Kontakt 9:1 ohne Alkali durchschnittlich etwa dieselbe Menge flüssige Produkte pro cbm Spaltgas bei einmaligem Überleiten. Bei diesen Versuchen wurden jeweils 30 g Oxyde verwandt. Dabei zeigte sich der Kontakt bei Verwendung von Wassergas nur kurze Zeit wirksam und war nicht regenerierbar. Übrigens haben wir beobachtet, daß die Alkalisierung, die bei Eisenkontakten vorteilhaft ist, bei Kobaltkontakten sich schädlich zeigt. Aus diesem Grunde haben wir auch mit Kobaltkontakten sich schädlich zeigt. Aus diesem Grunde haben wir auch mit Kobaltkontakten aufalkalihaltigen Trägern schlechte Ergebnisse erhalten.

Gegenüber den eben erwähnten Resultaten ist es in den letzten Jahren gelungen, die Kontakte soweit zu verbessern, daß bereits 5 g Oxyde des bereits an früherer Stelle beschriebenen Kobalts-

kontakts mit Mischgas bei einmaligem Überleiten günstigen falls bis zu 100 ccm flüssige Produkte pro cbm Gas lieferten. Von diesen flüssigen Produkten waren etwa 80 % Benzin mit einer oberen Siedegrenze von 200°, in der Hauptsache aber unter 100° siedend. Was die Steigerung der Leistung der Eisenkontakte betrifft, so wurde mit einem alkalisierten Mangan-haltigen Eisen-Kupfer-Kontakt procbm Spaltgas bei einmaligem Überleiten über 5 g Oxyde eine Ausbeute von 40—50 ccm flüssige Produkten (im wesentlichen Benzin) erhalten. Bei mehrmaligem Überleiten können diese Ausbeuten noch erhöht werden. Die höchsten Ausbeuten an flüssigen Produkten, die bei den beiden Kontakten, berechnet auf den cbm Mischgas, beim einmaligen aber verlangsamten Überleiten bisher erhalten worden sind, sind 130 ccm beim Kobaltkontakt und 50 ccm beim Eisenkontakt¹).

Die Durchschnittswerte liegen aber niedriger, da jeder Kontakt zunächst and Aktivität zunimmt und dann im Laufe der Zeit vermutlich druch Adsorption hochsiedender Produkte oder von Zersetzungsprodukten von solchen gelähmt wird. Diese Lähmung kann durch langsames Erhöhen der Temperatur bis zu einem gewissen Grade kompensiert werden, schließlich aber sit Regeneration notwendig. Diese geschieht einfach dadurch, daß bei der Temperatur der Synthese, bei Kobaltkontakten also beispielsweise bei 200°, 1 oder 2 Stunden lang Luft über den Kontakt geleitet wird. Sobald in der abziehenden Luft keine Kohlensäure mehr festgestellt werden kann, ist die Regeneration des Kontaktes beendet. Er kann dann sofort wieder mit Mischgas in Betrieb genommen werden.

Im Gegensatz zu der Lähmung, die durch Oxydation mit Luft wieder beseitigt werden kann, kann eine Vergiftung des Kontaktes durch Schwefel nicht auf so einfache Weise wieder gutgemacht werden. Andererseits aber läßt sich diese Vergiftung durch Schwefel durch sorgfältige Reinigung der Gase viele Monate oder noch länger verhindern. Tritt sie dann einmal ein, dann muß der Kontakt eben aus dem Apparat entfernt und chemisch aufgearbeitet werden.

¹) Es sei darauf hingewiesen, daß die für das verwendete Mischgas theoretische maximale Ausbeute 190 g Benzin pro cbm ist. Sie könnte erreicht werden, wenn es gelänge, die Entstehung anderer Kohlenwasserstoffe als derjenigen des Benzins zu unterdrücken, ein Ziel, dem wir uns in den letzten zwei Jahren nicht unbeträchtlich genähert haben. Wie weit man sich ihm noch nähern kann und ob es überhaupt vollständig erreichbar ist, wird die Zukunft lehren.

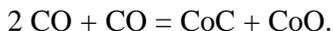
Über die früheren Ausbeuten mit Wassergas s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 83 (1926); Brennstoff-Chem. 8, 5 (1927).

Bei dieser Gelegenheit sei auch erwähnt, daß bei der Regeneration der Kontakte mit Luft häufig eine Verbesserung der Kontakte stattfindet; durch die abwechselnde Behandlung mit Mischgas und dann wieder mit Luft werden die Kontakte immer lockerer.

In unserem Labroatoriumsofen leiten wir im allgemeinen 4 Liter Gas pro Stunde über 5 g Oxyde. Daß die Resultate im allgemeinen um so besser sind, je größer das Volumen dieser 5 g Oxyde ist, habe ich schon erwähnt.

Was die Art der entstehenden Produkte angeht, so handelt es sich fast ausschließlich um aliphatische Kohlenwasserstoffe, und zwar vermutlich mit gerader Kette. Ob sie vollständig gesättigt oder weitgehend bis über die Hälfte ungesättigt, hängt von der Arbeitsweise ab. Man kann sagen, je wasserstoffreicher das Gas, je besser hydrierend der Kontakt, und je niedriger die Temperatur, desto vollständiger gesättigt sind die Kohlenwasserstoffe; umgekehrt liegt es für ihre Ungesättigtheit. Unter gewissen Bedingungen findet man in untergeordneter Menge auch sauerstoffhaltige Produkte, so zeigt bei den Kobaltkatalysatoren das abgeschiedene Reaktionswasser saure Reaktion. Aber die Menge der sauerstoffhaltigen Produkte ist so geringfügig, daß man sie als das Ergebnis irgendeiner Nebenreaktion betrachten kann. Jedenfalls ist ihre Entstehung kein Grund, anzunehmen, daß die Kohlenwasserstoffe auf dem Wege über die sauerstoffhaltigen Produkte entstehen müßten, denn sonst könnte man von jedem Nebenprodukt einer chemischen Reaktion behaupten, daß das Hauptprodukt über dieses Nebenprodukt entstanden sei. Wenn man sich überhaupt eine chemische Vorstellung über den katalytischen Vorgang machen will, so scheint die von Tropsch und mir ausgesprochene Ansicht noch immer die wahrscheinlichste zu sein, insbesondere wenn man sie noch etwas modifiziert, wie ich gleich ausführen will.

Man kann sich denken, daß Kohlenoxyd auf Eisen oder Kobalt nach folgender Gleichung einwirkt:

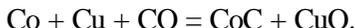


Der in dem Gas enthaltene Wasserstoff reduziert darauf das Kobaltoxyd zu Kobaltmetall und Wasser und das Kobaltcarbid zu Kobalt und Kohlenwasserstoff. Bei dieser Gleichung sei dahingestellt, was für ein Kobaltcarbid entsteht, vermutlich irgendein instabiles, und es sei angenommen, daß zunächst aus dem Carbid sich die Gruppe CH_2 bildet, die sich dann nach irgendeiner Wahrscheinlichkeit zu verschiedenen großen Molekülen polymerisiert. Die

Kunst der Katalyse besteht gewissermaßen darin, die Bedingungen so zu wählen, daß die vollständige Hydrierung zu einem gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff erst dann stattfindet, wenn das Molekül durch Polymerisation die gewünschte Größe erreicht hat.

Genau dieselbe Betrachtung gilt für den Eisenkontakt.

Die Kobalt- und Eisenkontakte zeigen jedoch für sich allein geringe Aktivität. Durch Gegenwart von Kupfer werden sie wesentlich aktiver. Wenn man sich von dieser Aktivierung eine chemische Vorstellung machen will, so kann man sich denken, daß an den Punkten des Kontaktes, wo beispielsweise Kobalt und Kupfer und Kohlenoxyd oder Eisen und Kupfer und Kohlenoxyd zusammentreffen, der Kohlenstoff des Kohlenoxyds sich mit Kobalt oder Eisen (da Kupfer ja kein Carbide bildet), der Sauerstoff aber sich mit dem Kupfer verbindet nach der Gleichung:



Der Wasserstoff des Gases führt nun den Kohlenstoff des Kobaltcarbids in die Gruppe CH_2 und den Sauerstoff des Kupferoxyds in H_2O über, während die Metalle Kobalt und Kupfer regeneriert werden. Wenn diese beiden Reaktionen schneller verlaufen als bei Abwesenheit des Kupfers, so hat man ein chemisches Bild von der Wirkung des Kupfers als Aktivator.

Während man sowohl beim Kobalt als auch beim Eisen die Aktivierung durch Kupfer (10—20 % Kupfer) vornehmen kann, kann man Nickel durch Kupfer in analoger Weise nicht aktivieren, im Gegenteil, das Nickel wird dadurch völlig inaktiv. Wenn man für die verschiedenen Wirkungsweisen des Kupfers auf die drei Metalle eine Erklärung sucht, so kann man sie vermutlich in der Tatsache finden, daß Kobalt und Eisen mit Kupfer nur in geringem Maße legierbar sind, während Nickel und Kupfer in jedem Verhältnis Mischkristalle bilden¹⁾. Der Charakter des Nickels wird also durch die Verbindung mit Kupfer vollkommen verändert, während derjenige von Eisen und Kobalt zwar auch beeinflußt wird, aber angenehmerweise in günstiger Richtung.

Eine ähnliche Rolle wie das Kupfer als intermediärer Sauerstoffacceptor mögen auch manche Oxyde spielen, die wie Manganoxyd sowohl aktivierend wirken, als auch die Fähigkeit haben, verschiedene Oxyde zu bilden. Aber ich möchte mich hüten, mich noch in weitere Spekulationen über die vermutlichen Vorgänge bei der Aktivierung

¹⁾ Vgl. Tammann, Lehrbuch der Metallographic 1914, S. 236ff.

zu verlieren, denn viele von den Aktivatoren wirken sicherlich nur durch ihre Sperrwirkung, indem sie das Zusammensintern der feinsten Metallteilchen verhindern und dadurch eine große Oberfläche aufrecht erhalten. Wo die Grenze zwischen der chemischen und der rein physikalischen Rolle liegt, ist schwer zu sagen. Wir auf manchen Gebieten, so muß man sich vor allem auf dem katalytischen vor weitgehenden Extrapolationen aus Beobachtungen hüten, denn solche Folgerungen können ebensogut, wie sei zu neuem Probieren anregen, den Forscher, wenn sie unberechtigt sind, vom Beschreiten eines Aussichtsreichen Weges abhalten. Die Summe der Faktoren, von denen die günstige Wirkung eines Katalysators abhängt, ist so groß, und viele von den maßgebenden Faktoren sind offensichtlich

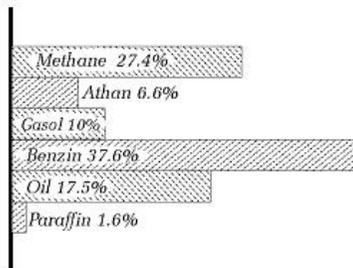


Abb. 2 Kohlenwasserstoffe am Co-Kontakt.

nicht bekannt, so daß man sich jedenfalls von keinerlei Art Probieren abhalten lassen soll. Um eine nachherige wissenschaftliche Erklärung braucht man sich keine Sorge zu machen. Es wird eine gefunden werden, selbst wenn dabei nach berühmtem Muster nur die Armut durch die Pauvreté erklärt wird.

Was nun die relative Menge der einzelnen Kohlenwasserstoffe angeht, die bei der Synthese entstehen, so konnten wir ihr Verhältnis im Laufe der Zeit günstig beeinflussen. Obwohl ich nicht glaube, daß wir die Möglichkeiten schon erschöpft haben, möchte ich doch als Beispiel Abb. 2 anführen, in welcher die relativen Gewichtsmengen der einzelnen Kohlenwasserstoffe dargestellt sind für ein weitgehend aufgearbeitetes Gas, und zwar sind die Kohlenwasserstoffe nach steigenden Siedepunkten angeordnet. Man sieht, daß bei weitgehender Aufarbeitung viel Methan gebildet wird, daß aber ein ausgesprochenes Maximum für das Benzin besteht, und daß seine

Menge zwischen derjenigen für das leichtersiedende Gasol und für das höhersiedende Öl liegt. Der Versuch war mit einem Kobaltkontakt ausgeführt und hatte je cbm Mischgas bei zweimaligem Überleiten 97 ccm Benzin + Öl ergeben. 10 % des angewendeten Kohlenoxyds waren nicht verbraucht worden und 8 % des Kohlenoxyds fanden sich als Kohlensäure im Endgas. Abb. 3 gibt eine Siedekurve des Benzins. Man sieht aus ihr, das bis 100° bereits 62.8 % übergehen.

Die weitere Aufgabe wird darin bestehen, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen die Menge des Benzins immer größer und dafür die Menge der übrigen Kohlenwasserstoffe immer kleiner wird.

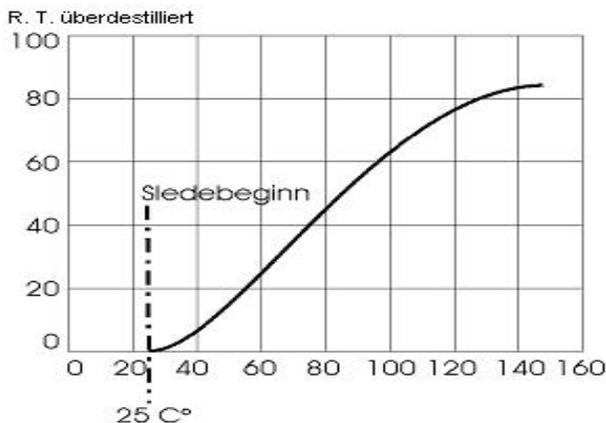


Abb. 3. Synthetisches Benzin, Siedeanalyse.

Irgendeine begründete Hypothese, wie man dabei vorgehen soll, existiert leider nicht, Es wird nichts anderes übrig bleiben, als durch systematische Veränderungen der Bedingungen diejenigen herauszufinden, welche die Vermehrung des Benzins auf Kosten der anderen Kohlenwasserstoffe begünstigen.

Eine begründete Hypothese besteht schon deshalb nicht, weil man nicht weiß, welches eigentlich der chemische Vorgang bei der Bildung dieser Produkte ist. Daß der Gesamtvorgang exotherm mit großer Wärmeentwicklung verbunden ist (bei vollständigem Umsatz 20—25 % der Verbrennungswärme), ist bekannt. Aber man weiß nicht, ob man annehmen soll, daß die Polymerisation der CH_2 -Moleküle zunächst zu einem sehr großen Molekül,

also einem festen Paraffin führt, aus dem dann durch sekundären hydrierenden Abbau die leichteren Kohlenwasserstoffe entstehen. Für die primäre Bildung der hochsiedenden Produkte würde der Gedanke sprechen, daß ihre Bildung mit der größten Volumverringernng stattfindet, denn sie würden sich aus der Gasphase ausscheiden und sich auf dem Kontakt niederschlagen. Bei ihrer Bildung würden zweifellos je Raumeinheit die größten Energiemengen frei und in der Tat findet man ja, wenn man die Katalyse unterbricht, den Kontakt erkalten läßt und ihn dann beispielsweise mit Benzol extrahiert, im Kontakt eine reichliche Menge fester Paraffinkohlenwasserstoffe.

III. Entwicklung in der Versuchsanlage.

Wie schon angedeutet, haben wir uns die für die Synthese notwendigen Gase in unserer Versuchsanlage hergestellt, und zwar Wassergas in der üblichen Weise aus Koks, Spaltgas, wie schon beschrieben, durch Umsetzen von Kokereigas mit Dampf, und das sogenannte Mischgas durch Mischen dieser beiden Gase ungefähr im Verhältnis 1 : 1. Auch Versuche mit einer aus Kokereigas und Wassergas hergestellten Mischung, ebenfalls ungefähr im Verhältnis 1 : 1, sind ausgeführt worden. Immer bestand zunächst die Aufgabe, den Schwefelwasserstoff aus den Gasen zu entfernen. Dies geschah in üblicher Weise mit Gasreinigungsmasse. Zur Entfernung des organisch gebundenen Schwefels wurde dieser erst katalytisch in Schwefelwasserstoff verwandelt und dann letzterer absorbiert. Für die katalytische Umwandlung verwandten Tropsch und ich anfangs einen Kontakt, der aus Kupfer und Blei hergestellt war. Diese Kontakt wurde aber nachher verlassen, da es in der Folgezeit gelang, die katalytische Umwandlung des organisch gebundenen Schwefels auf viel einfachere Weise in leeren eisernen Röhren bei ungefähr 400° durchzuführen. Für die restlose Entfernung des entstandenen Schwefelwasserstoffs haben wir als am besten die Auswaschung mit Ferricyankaliumlösung gefunden und diese Lösung elektrolytisch immer wieder regeneriert. So konnten dann mit Sicherheit Gase bzw. Gasmischungen hergestellt werden, die weniger als 0.2 g Schwefel auf 100 cbm enthalten. Die Versuchsanlage war so vorgesehen, daß mindestens 10 cbm Gas in der Stunde verarbeitet werden konnten. Abb. 4 gibt eine schematische Übersicht über den Aufbau der Versuchsanlage und Abb. 5 eine photographische Wiedergabe.

Während in dem einen Apparat lediglich die katalytisch Umwandlung des organisch gebundenen Schwefels in Schwefelwasserstoff stattfindet und der geringen Konzentration wegen keine nennenswerte Reaktionswärme auftritt, macht sich in dem eigentlichen Kontaktapparate, in dem sich die Synthese vollzieht, die hohe Wärmetönung der Reaktion sehr bemerkbar. Ich habe schon erwähnt, daß die Reaktionswärme bei vollständiger Umsetzung den hohen Wert von 20—25 % der Verbrennungswärme des Gases erreicht. Während die kleinen Apparate im Laboratorium geheizt

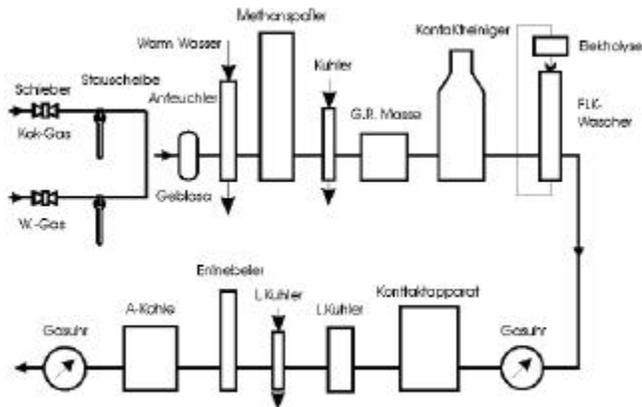


Abb. 4. Schema der Versuchsanlage

werden mußten, stellte sich bei den großen Apparaten umgekehrt die Notwendigkeit heraus, wenn sie erst einmal aufgeheizt sind, die Reaktionswärme abzuführen.

Es ist eine Eigentümlichkeit der Benzinsynthese daß sie bei Temperaturen ausgeführt werden muß, die unterhalb dejenigen liegen, die für den betreffenden Kontakt die optimalen für die Methanbildung sind und daß, um gute Ausbeuten an den gewünschten Produkten, z. B. an Benzin, zu bekommen, eine enge Temperaturspanne von z. B. 10° und eine niedrige Reaktionstemperatur von beispielsweise 200° eingehalten werden müssen. Diesen Forderungen steht entgegen die große Reaktionswärme, die an und für sich genügen würde, das Gas auf nicht weniger als beinahe 1000° zu erhitzen. Die Wegführung der Reaktionswärme muß bei möglichst konstanter niedriger Temperatur stattfinden und bot für große

Apparate ein ganz besonders schwieriges Problem. Am besten wird die Schwierigkeit klar, wenn man die Benzinsynthese mit der Ammoniaksynthese vergleicht. Bei der Ammoniaksynthese bildet sich aus Wasserstoff und Stickstoff Ammoniak, und wenn die Temperatur an einer Stelle des Kontaktes zu hoch wird, dann bildet sich entweder

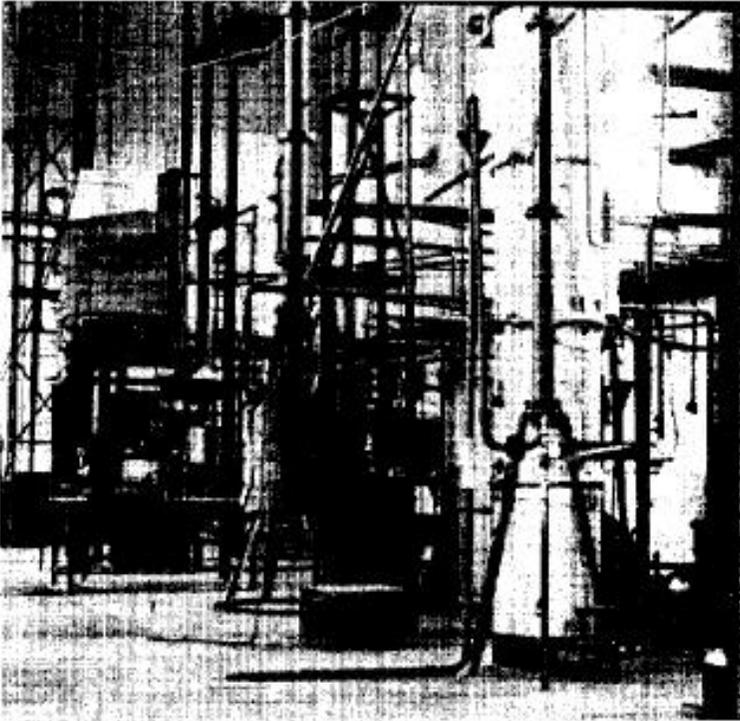


Abb. 5. Versuchsanlage.

weniger Ammoniak oder gar keins oder schon entstandenes Ammoniak zerfällt wieder in Stickstoff und Wasserstoff. An einer kühleren Stelle der Apparatur können sich dann die Bestandteile von neuem zu Ammoniak vereinigen, mit anderen Worten, die Einfachheit der Ammoniaksynthese liegt darin, daß nur ein einziges Reaktionsprodukt in Frage kommt und daß dieses bei Überhitzung wieder in die Ausgangsstoffe zerfällt. Steigt jedoch bei der Benzinsynthese die Temperatur des Kontaktes nur um 50° , dann wird im

wesentlichen Methan gebildet, und steigt sie noch höher, so tritt Kohlenstoffabscheidung auf. Es ist weder möglich, das entstandene Methan an einer kühleren Stelle der Apparatur in Benzin überzuführen, noch ist es möglich, den abgeschiedenen Kohlenstoff in der Apparatur auszunutzen. Wenn die Temperatur also zu hoch steigt, so beginnen sich unerwünschte Produkte zu bilden, und das dafür aufgewendete Kohlenoxyd ist für die Benzinsynthese verloren. Im folgenden soll nun an einer Anzahl von typischen Kontaktapparaten, die wir im Laufe der Jahre konstruiert und ausprobiert haben, gezeigt werden, wie wir schließlich, und zwar besonders in den letzten 2 Jahren, die Schwierigkeiten, die einesteils die Forderung nach gleicher und niedriger Temperatur im ganzen Apparat und

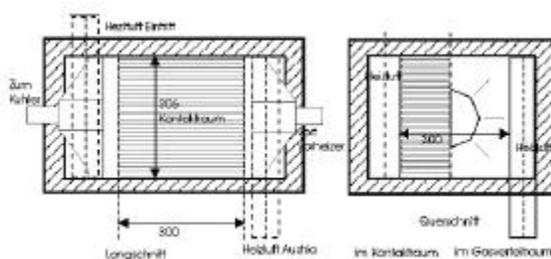


Abb. 6. kontaktapparat 1.

andererseits die hohe Reaktionswärme boten, überwunden haben. Abb. 6 zeigt den ältesten Apparat, bei welchem ein Pulverkontakt auf horizontalen Blechen ausgebreitet war, der Raum um die Bleche herum wurde mit heißer Luft umspült, zunächst zum heizen und dann auch zum Kühlen. Es zeigte sich aber auch, daß es unmöglich war, auf diesem Wege eine gleichmäßige Temperatur im Kontakt herzustellen und die Überhitzung bald an der einen, bald an der anderen Stelle zu vermeiden.

Abb. 7 zeigt einen Apparat, der ähnlich konstruiert ist wie gewisse Apparate der Kontaktschwefelsäure-Industrie. Das Gasgemisch wurde in einem Vorerhitzer in einer Rohrschlange aufgeheizt und strömte dann um oben geschlossene Metallhülsen herum, welche über die Rohre, die den Kontakt enthielten, gestülpt waren. Die Gase nahmen dabei Wärme auf und stiegen dann zwischen der Hülsenwand und dem eigentlichen Kontaktrohr hoch und traten

oben in den Kontakt ein, um ihn dann durch einen Siebboden zu verlassen. Auch dieser Apparat gestattet nicht, eine gleichmäßige Temperatur in allen Teilen des Kontaktes herzustellen und eine Überhitzung zu vermeiden. Es darf an dieser Stelle noch besonders darauf hingewiesen werden, daß sowohl bei der Darstellung des Ammoniaks als auch bei der Herstellung von Schwefelsäureanhydrid zu hohe Temperatur lediglich zu einer Dissoziation der Reaktionsprodukte führt, wobei wieder Wärme verbraucht wird, während bei der Benzinsynthese zu hohe Temperatur die Reaktion immer mehr.

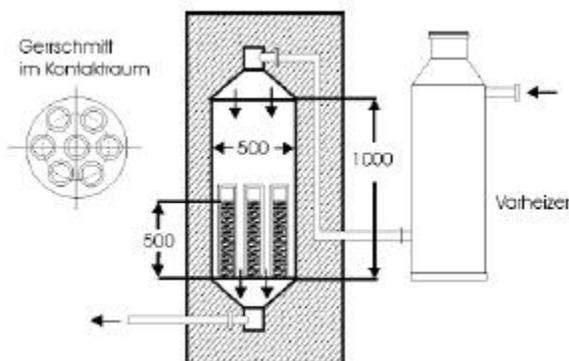


Abb. 7. Kontaktapparat 2.

beschleunigt und dadurch zu immer größerer Hitzeentwicklung führt, wobei dann thermisch immer stabilere Produkte entstehen, wie z. B. Methan oder Kohlenstoff.

Das nächste Bild, Abb. 8, zeigt einen Kontaktapparat, bei dem der Versuch gemacht wurde, die in einer Relativ kurzen Kontaktschicht entstehende Reaktionswärme mit Hilfe des Gases and die Wandung des Apparates zu transportieren und dann erst das abgekühlte Gas durch die nächste Kontaktschicht streichen zu lassen. Das Reaktionsgas trat also beispielsweise durch einen Siebboden aus einer Kontaktschicht nach unten aus, bewegte sich dann horizontal gegen den Mantel des Kontakofens, gab dort Wärme ab und strich dann zwischen der Trennfläche und der zweiten Kontaktschicht gegen die Achse des Kontaktapparates zu. Dan durchsetzte das Gas die zweite Kontaktschicht usw. Dieser Apparat arbeitete immer noch ungenügend. Von einer wirklichen Beherr-

schung der Temperatur war noch nicht die Rede. Abb. 9 zeigt einen Kontaktapparat, bei welchem wir versuchten, die Reaktionswärme mit Hilfe einer großen Menge zirkulierenden Gases aus dem

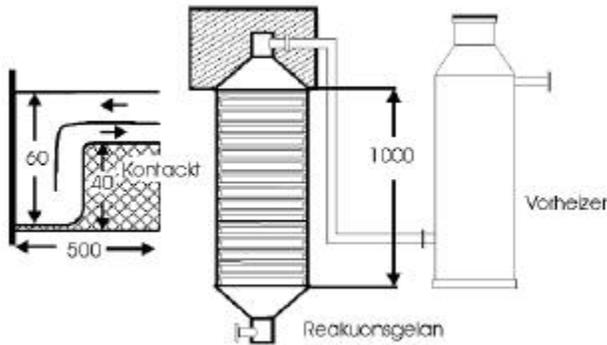


Abb. 8. Kontaktapparat 4.

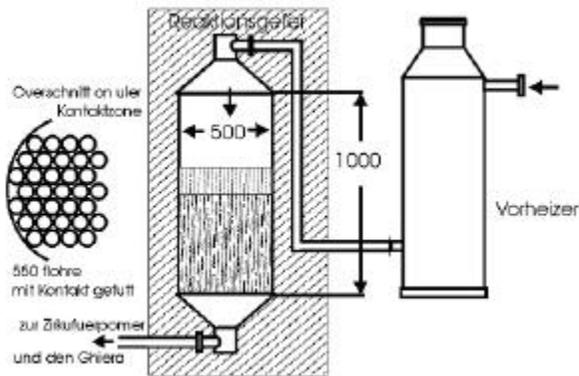


Abb. 9. Kontaktapparat 5.

Apparat zu entfernen. Der ebenso wie die übrigen Apparate aus Eisenblech hergestellte zylindrische Kontaktofen enthielt 550 Rohre aus ganz dünnem Blech, die unten auf einem Siebboden aufstanden und bis zu einer Höhe von 40 cm mit Kontaktkörnern gefüllt waren. Das durch den Ofen streichende Gas sollte größtenteils zwischen des Kontaktrohren hindurchgehen und ihnen Wärme entziehen,

und nur ein kleiner Teil sollte mit geringer Geschwindigkeit durch die Kontraktrohren streichen und dort umgesetzt werden. Auf diese Weise war es denkbar, das Gas selbst zum Abtransport der Reaktionswärme zu benutzen, ohne durch den Kontakt selbst viel hindurchjagen zu müssen. Dieser Apparat lieferte Reaktionsprodukte weder in der gewünschten Qualität noch in der gewünschten Menge, weil auch bei ihm eine dauernde gleichmäßige Temperaturverteilung sich nicht durchführen ließ.

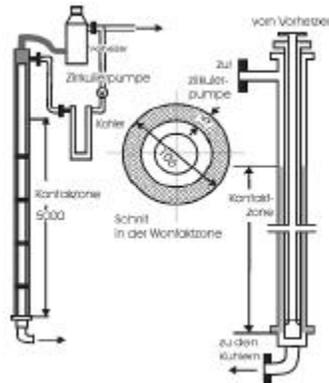


Abb. 10. Kontaktapparat 11.

Etwas günstiger wirkte der in Abb. 10 dargestellte Apparat, welcher nun im Gegensatz zu den bisherigen ganz in die Länge gezogen war. Das Gas zirkulierte durch einen Vorheizger, durch den Kontaktapparat, durch einen Kühler und die Zirkulierungpumpe. Ein Teil des Gases wurde am unteren Ende des Apparates nebst den Reaktionsprodukten dauernd entnommen und vor dem Vorheizger durch neues Gas ersetzt. In dem Kontaktapparat selbst bewegte sich das vorgeheizte Gas zunächst in einem eisernen leeren Rohr nach unten, dann in einem konzentrischen Rohr wieder nach oben und trat dann aus dem konzentrischen Rohr in ein zweites konzentrisches Rohr, welches den Kontakt enthielt, aus. Durch das Hin- und Herführen des Gases in dem langen Rohr sollte eine gleichmäßige Temperatur auf der ganzen Rohrlänge erzielt werden, was auch bis zu einem gewissen Grade gelang. Aber befriedigt waren wir von dem Apparat ebenfalls nicht.

Einen Fortschritt brachte der in Abb. 11 dargestellte Apparat. Ähnlich wie früher bestand der Apparat aus einem Blechmantel,

der mit Wärmeschutz umgeben war. Er enthielt 55 Stahlröhren, die bis zur halben Höhe mit einem bei 250° siedenden Öl gefüllt waren; oben waren die Rohre geschlossen. Zwischen den Rohren befand sich der Kontakt, der unten auf einem Siebboden aufgelagert war. Mit dieser Einrichtung sollte nun die Reaktionswärme bei konstanter Temperatur weggenommen werden; d. h. wenn sich der Eisenkontakt, der bei 250° betrieben wurde, überhitzen sollte, dann begann das Öl in den Röhren zu siedend, ohne die Temperatur zu ändern. Die Wärme wurde dem Kontakt also in Form von Verdampfungswärme entzogen. Bald zeigte sich, daß es besser war, die

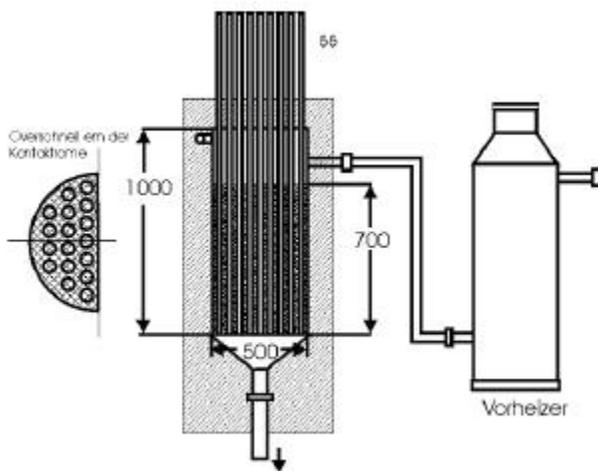


Abb. 11. Kontaktapparat 3.

Rohre statt mit Öl mit Wasser zu füllen und sie oben miteinander zu verbinden und unter Stickstoffdruck zu setzen. Man hatte es dann in der Hand, durch Regulierung des Druckes auf dem Wasser seinen Siedebeginn zu bestimmen und sich so besser den Eigenheiten des Kontaktes anzupassen. Dieser Apparat gab von allen bisherigen die besten Resultate; aber er entsprach doch noch nicht allen Anforderungen.

Bei den folgenden Apparaten wurde nun das Prinzip der Heizung und Kühlung durch überhitztes Wasser beibehalten. Abb. 12 zeigt einen Apparat mit einer ringförmigen 4 m langen Kontaktschicht, die um ein druckfestes Stahlrohr herum gruppiert ist. Das Stahlrohr war etwa 6.5 m lang und bestand aus einem Stück. Es war 5 cm

hoch mit Wasser gefüllt und oben verschlossen und mit Manometer versehen. Am unteren Ende befand sich eine elektrische Heizung, mit der das Wasser rasch auf die gewünschte Temperatur gebracht werden konnte. Dadurch erhielt der Kontakt in der ganzen Länge des Rohres gleiche Temperatur.

Ein ähnlicher Apparat findet sich in Abb. 13 dargestellt. Er unterscheidet sich von dem vorhergegangenen dadurch, daß das Gas nur einen kurzen Weg über den Kontakt zu nehmen hat. Dies wurde auf folgende Weise erreicht. Wiederum war der Kontakt ringförmig um ein mit überhitztem Wasser gefülltes Stahlrohr angeordnet. Das Reaktionsgas durchstrich aber den Kontakt nicht direkt von oben nach unten. Diametral gegenüber warder Kontakt in der ganzen Länge mit zwei gelochten Röhren durchsetzt, von denen die eine das Gas zuführte, die andere aber das Reaktionsgas sammelte und nach unten aus dem Apparat wegführte. Das Gas brauchte also bei diesem Apparat den Kontakt nicht in der ganzen Länge von oben nach unten zu durchsetzen, sondern es durchwanderte ihn nur auf kruzem Wege in horizontaler Richtung vom Zuleitungsrohr zum Ableitungsrohr.

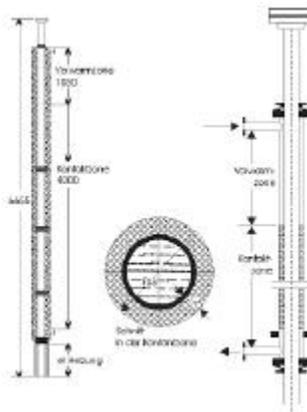


Abb. 12. Kontaktapparat 14.

Abb. 14 zeigt nach dem gleichen Prinzip einen Apparat, bei dem das Verhältnis vom Volumen des Wasserrohres zum Kontaktraum insofern günstiger war, als der Apparat größere Kontaktmengen faßte. Auch dieser Apparat bestätigte wieder, daß die Temperaturhaltung mit Hilfe von überhitztem Wasser einstweilen das Vorteilhafteste war.

Aber dies hinderte uns nicht, zunächst nach einem prinzipiell anderen Weg zu suchen. Da es nicht möglich war, die Reaktionswärme außer bei ungeheurer Verdünnung des Gases mit Hilfe des Gases selbst aus dem Reaktionsraum hinaus zu befördern, ohne daß sich die Temperatur nennenswert erhöhte, tauchte der Gedanke auf, die Reaktionswärme mit Hilfe des Kontaktes aus dem Apparat fortzuschaffen. Wir wollten dementsprechend versuchen, einen Apparat zu konstruieren, dem in langsamem Strom Kontakt von einer bestimmten Temperatur etwa mit einer Schnecke zugeführt wurde, und dem am anderen Ende zu heiß gewordenen Kontakt dauernd abgezapft werden sollte.

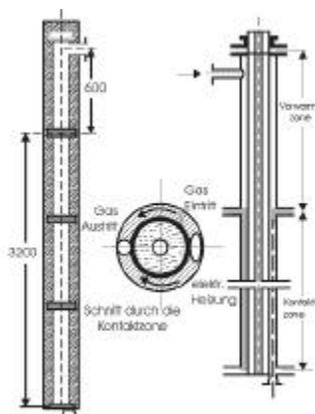


Abb. 13. Kontaktapparat. 17.

Dadurch konnte man gleichzeitig ein konstantes Areiben der Apparatur erreichen, da man den Kontakt ja nicht mehr im Apparat selbst zu regenerieren brauchte. Der Kontakt sollte zu nächst im Apparat selbst mit Hilfe einer Schraube aufgewirbelt werden, so daß der ganze Apparat mit einem Gemisch von Kontaktstaub und Gas erfüllt war. Auf diesem Wege sollte eine gleichmäßige Temperatur an allen Stellen erzielt werden. Abb. 15 zeigt diesen Apparat im Schnitt. Der Apparat besteht aus Eisenblech. Das Gas tritt von außen in ein ringförmiges Rohr ein und strömt von diesem aus nach abwärts, angesaugt von einem Propeller, welcher es in dem mittleren Rohr nach oben wirft. Bei dieser Gelegenheit reißt es den im unteren Apparateteil angesammelten Kontakt mit hoch, gelangt an einer elektrischen Heizvorrichtung vorbei und fällt größtenteils samt dem Kontaktstaub zwischen

dem äußeren und dem inneren Mantel wieder hinunter. Ein Teil des Gases wird ihm dauernd abgezogen, Prallbleche im Apparat und eine leider notwendige elektrische Entstaubungseinrichtung außerhalb desselben befreien das abziehende Gas samt den Reaktionsprodukten vom Kontaktstaub. Dieser eigenartige Apparat lieferte zwar Reaktionsprodukte, aber in schlechten Ausbeuten, vor allem wurde der Kontakt relativ schnell inaktiv. Was besonders

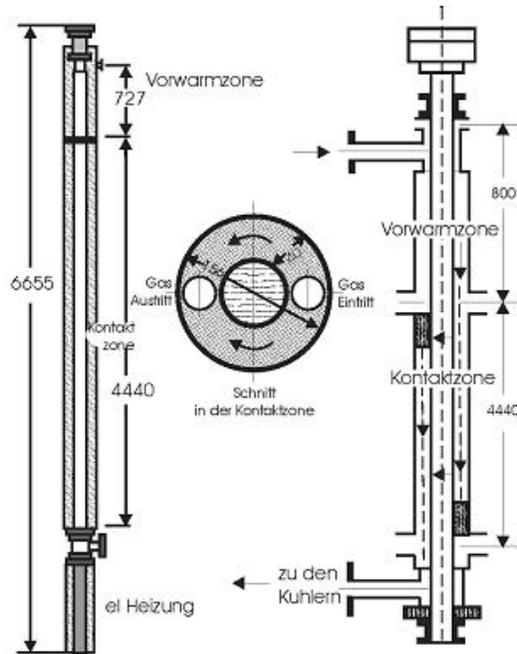


Abb. 14. Kontaktapparat 18.

ungünstig war, war der große Baubedarf und die Notwendigkeit einer elektrischen Entstaubung.

Nachdem mein Mitarbeiter Tropsch in der Zwischenzeit nach Prag übersiedelt war, kehrten wir wieder zu den Apparaten zurück, die zur Aufheizung und Temperaturregelung sich des überhitzten Wassers bedienen. Wir versuchten nun aber verschiedene Anforderungen zu erfüllen, auf die wir bisher wenig Rücksicht genommen hatten. Bisher hatten wir erreicht eine konstante Temperatur im ganzen Apparat, eine günstige Wärmezufuhr bzw.

-abfuhr durch das überhitzte Wasser und ferner die Vorwärmung des Gases mit der Überschußwärme. Nicht erfüllt waren aber bisher zwei Forderungen, die im Hinblick auf die technische Ausgestaltung gestellt werden mußten, nämlich die leichte Auswechslungsmöglichkeit für den Kontakt und die Vergrößerbarkeit des Apparates. Diesen Forderungen versuchten wir nun bei den neuen Konstruktionen gerecht zu werden.

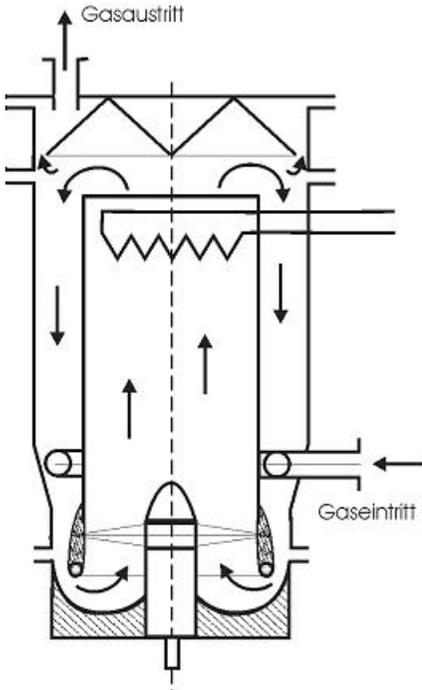


Abb. 15. Kontaktapparat 22.

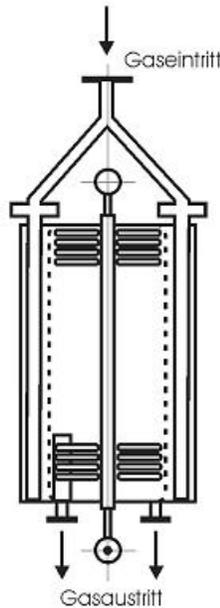


Abb. 16. Kontaktapparat 28.

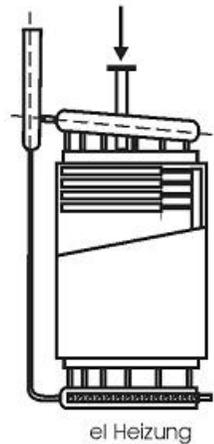


Abb. 16 zeigt einen Apparat, bei dem das Rohrsystem, welches das überhitzte Wasser enthält, nach Art eines Dampfkessels ausgebildet war. Die senkrechten, mit überhitztem Wasser gefüllten Röhren waren wärmeleitend untereinander und mit horizontalen Metallblechen verbunden, auf welchen letzteren der Kontakt lag. Die Metallbleche waren so gebogen, daß das Gas erst zwischen zwei Blechen hindurchgehen mußte, um sich dort vorzuwärmen, ehe es an den Kontakt kam, und dann entwich das Reaktionsgas durch ein perforiertes Sammelrohr, welches sich in der Beugung jedes Bleches befand.

Dieser Apparat besaß die theoretische Möglichkeit, die Reaktionswärme des Prozesses zur Erzeugung von gespanntem Dampf zu benutzen, um die immerhin große Reaktionswärme also nicht verloren gehen zu lassen. Andererseits konnte man ihn nach oben beliebig verlängern, desgleichen in der Horizontalen senkrecht zur Bildebene. Aber die Möglichkeit einer leichten Auswechslung des Kontaktes besaß er noch nicht.

Letztere Möglichkeit wurde durch eine neue Konstruktion schon sehr viel näher gerückt. Allerdings mußte man dazu vom Pulverkontakt abgehen und eine Trägerkontakt benutzen. Abb. 17

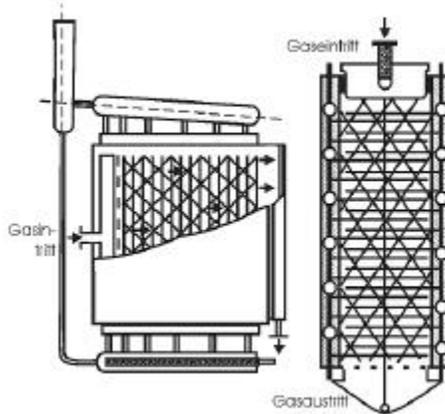


Abb. 17. Kontaktapparat 35.

zeigt die Einrichtung. Man erkennt wiederum das Heißwassersystem. Die senkrechten Stahlröhren sind mit einer Siluminplatte vergossen. In diese Platte eingegossen sind gleichzeitig perforierte Kupfer- oder Aluminiumblech. Zwei solche Platten mit eingegossenen Stahlröhren und eingegossenen Blechen sind in Abb. 17 einander gegenübergestellt. Die Bleche greifen ineinander ein. Der Kontakt kann von oben zwischen die Bleche eingefüllt werden, das Gas durchstreicht den Kontakt senkrecht zu den perforierten Blechen, d. h. in waagerechter Richtung von der einen Seite des Apparates zu der anderen Seite, wo sich Verteilungs- bzw. Sammelräume befinden. Da der Wärmeübergang zwischen dem heißen Wasser und den Stahlröhren bzw. der Siluminplatte sehr gut ist,

genügen relativ wenige Heißwasserröhren. Da wo der Wärmeübergang schlecht ist, nämlich auf der Gasseite des Systems, ist durch die eingegossenen Bleche eine große Oberfläche gewährleistet.

Dieser Apparat hat von allen von uns bisher konstruierten am besten gearbeitet, und es sind mit ihm, obwohl er noch einige sichtlich Mängel hat, doch bereits 80 % der im Laboratorium erhältlichen Ausbeuten erzielt worden. Der Apparat besitzt die Möglichkeit einer leichten Vergrößerbarkeit, nämlich sowohl nach der Höhe als auch nach der Länge, d. h. in der Richtung des Gasstromes. Außerdem können solche Apparate nach Belieben nebeneinander gebaut werden, auf einen Kontaktraum trifft dann immer nur eine Siluminplatte mit ihren Stahlrohren. Schließlich besitzt der Apparat nun auch die Möglichkeit einer leichten Auswechslung des Kontaktes; ebenso wie er von oben eingefüllt werden kann, kann man ihn auch unten herausfallen lassen.

Wir sind keineswegs der Meinung, daß damit schon der vollkommenste Apparat erreicht worden ist. Aber immerhin haben wir mit ihm die Hauptforderungen erfüllt, die wir an ihn stellen mußten. Es wird notwendig sein, ihn durch Anwendung billigerer Materialien, also vielleicht durch ausschließliche Verwendung von Eisen noch billiger zu gestalten. Wenn er dabei vielleicht auch eine andere Form bekommen wird, so müssen aber doch die Grundsätze aufrecht erhalten bleiben, von deren Notwendigkeit und von deren Durchführbarkeit uns unsere Arbeiten überzeugt haben.

Natürlich könnte man den dampfkesselartig ausgebildeten Teil unseres Apparates auch mit Wasserdampf heizen bzw. kühlen, oder die Dämpfe von anderen, höher siedenden Stoffen dazu verwenden. Auch besteht die Möglichkeit, wenn man ohne Druck auskommen will, an Stelle des Druckwassers zirkulierendes heißes Öl zu benutzen, eine Möglichkeit, die noch untersucht werden soll.

Außer den hier vorgeführten Apparaten haben wir noch eine Anzahl anderer ausprobiert. Aber die vorgeführten genügen wohl, um Ihnen die Entwicklung darzustellen.

IV. Wirtschaftlichkeitsfragen.

Wenn man die Frage der Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens zu Herstellung von Benzin durch Hydrierung von Kohlenoxyd entscheiden will, so muß man sich zunächst über folgendes klar sein. 1 kg Benzin hat annähernd einen oberen Heizwert von 12 000 WE.

Die chemische Reaktion, auf der die Bildung synthetischen Benzins aus Kohlenoxyd beruht, ist eine exotherme Reaktion, und zwar mit einer Wärmetönung von annähernd 25 % des Heizwertes des betreffenden Gasgemisches. Man muß deshalb eine Gasmenge zur Verfügung haben, die einen oberen Heizwert von 15 000 WE repräsentiert, um überhaupt auf dem genannten Wege 12 000 WE in Form eines Kilogramms Benzin bekommen zu können. Der Preis für 15 000 WE ist also der Betrag, der aufgewendet werden müßte,

Tafel 1.

Ausgangsgas	Vol.-% nutzbares CO	Theoretische Höchstausbeute an Benzin in g/cbm
Kokereigas	5.5	34.6
Generator-Mischgas	6.2	39
Kokereigas + Gechtgas 59.5 + 40.5 %	16.4	103
Kokereigas + Generator-Mischgas 51.5 + 48.5%	16.8	106
Spaltgas aus Kokereigas	19.2	121
Spaltgas + Generator-Mischgas 57.4 + 42.6%	23.3	147
Spaltgas + Gichtgas 64.9 + 35.1%	23.8	150
Wassergas	24	151
Kokereigas + Wassergas 46.7 + 53.3%	25.3	159
Spaltgas + Wassergas 52.5 + 47.5%	30.4	191

um 1 kg synthetisches Benzin aus Kohlenoxyd zu erzeugen, selbst dann, wenn die Reaktion theoretisch quantitativ verläuft und gar keine andere Kosten als für die –Beschaffung des Gases in Frage kämen. Wenn 5000 WE 1.725 Pf. Kosten würden, so betrügen die Kosten für die 15 000 WE bereits 5.16 Pf. Hieraus geht ohne weiters hervor, daß nur die Verwendung der billigsten Gase für die Benzinsynthese in Frage kommt. In Tafel 1 sind die für die Benzinsynthese praktisch in Frage kommenden Gase und Gasmischungen zusammengestellt. In der zweiten Spalte sind die Volumprozent des nutzbaren Kohlenoxyds angegeben. Es kann naturgemäß nur dasjenige Kohlenoxyd ausgenutzt werden, zu dem die ausreichende, d. h.

die doppelte Menge von Wasserstoff vorhanden ist. Umgekehrt nützt natürlich auch ein Wasserstoffüberschuß nichts. In der dritten Spalte sind die theoretischen Höchstaubeuten an Benzin in g je cbm des betreffenden Gases oder Gasgemisches aufgeführt. Man sieht daraus, daß die größte Ausbeute aus dem cbm eines Gemisches aus Spaltgas und Wassergas erhalten werden kann. Wenn man aber die Preise der verschiedenen Gase einsetzt, z. B. 1.7 Pf. Für Kokereigas von 5000 WE, 2 Pf. Für 3000 WE Wassergas und 0.3 Pf. Für 1000 WE Gichtgas, so ersicht man ohne weiteres, daß die billigste Gasmischung eine solche aus Kokereigas und Gichtgas ist. Ähnlich billig sind vielleicht noch Nischungen aus Spaltgas und Gichtgas oder Mischungen mit Generator gas.

Tafel 2.

Ausbeuten an Benzin in % der Theorie	Bedarf an WE je de Benzin	Kosten der verbrauchten WE in Pf/kg Benzin; (5000 WE = 1.725 Pf.)
100	15 000	5.16
50	18 725	6.46
30	23 750	8.2

Aus Tafel 2 ersicht man, daß, wenn die Ausbeuten an Benzin in Prozenten der Theorie (Verflüssigungsgrad) nicht 100 % sind, sondern nur 50 oder 30, daß dann der Bedarf an Wärmeeinheiten für das Kilogramm Benzin stark anwächst. Der Grund dafür ist der, daß, wenn neben den gewünschten flüssigen Kohlenwasserstoffen aus dem Kohlenoxyd noch andere unerwünschte entstehen, nicht nur die Wärmetönung für die gewünschten Produkte, sondern auch diejenige für die unerwünschten bezahlt werden muß. Je mehr sich die Zahl der unerwünschten bezahlt werden muß. Je mehr sich die Zahl der unerwünschten vermehrt, um so mehr vermindert sich naturgemäß die Zahl der erwünschten Produkte; die Kosten nehmen deshalb beschleunigt zu. Man kann deshalb sagen, daß der Verflüssigungsgrad unbedingt auf 50 % gebracht werden muß, denn sonst wird der thermische Wirkungsgrad sehr schlecht.

Ein Verflüssigungsgrad von 50 % ist aber mit unseren heutigen Kontakten bereits erreichbar. Wir haben ihn auch schon nach oben überschritten, aber einstweilen nur in Ausnahmefällen.

Wenn nun bei einem Verflüssigungsgrad von 50 % alles Kohlenoxyd umgesetzt wird, so würden die Gaskosten nach obiger Auf-

stellung 6.46 Pf. Je kg betragen. Wird nur die Hälfte des Kohlenoxyds, aber mit einem Verflüssigungsgrad von 50 % umgesetzt, so würde dies an den Gaskosten je kg Benzin nichts ausmachen, vorausgesetzt, daß man das nicht umgesetzte Gas entsprechend den Wärmeinheiten unter Rückvergütung zurückgeben kann. Dagegen würde die Kontaktapparatur größer werden, weil man das Gas dann über mehrere Apparate hintereinander, also durch einen größeren Kontaktapparat leiten müßte.

Ich will heute nur über die Dinge etwas sagen, über die man schon ein feststehendes Urteil haben kann. Die erste Herausnahme des Schwefelwasserstoffs aus dem angelieferten Gas würde nach den uns gegebenen Zahlen den cbm mit etwa 0.05 Pf. belasten. Die Kontaktreinigung besteht im wesentlichen aus eisernen Rohren, in denen das Gas auf 400° erhitzt und aus anderen, in denen es wieder abgekühlt werden muß. Während über diese Kosten einstweilen nichts bekannt ist, läßt sich aber etwas Bestimmtes über die Auswaschung mit Ferricyankaliumlösung sagen. Hier betragen die Stromkosten zur Regeneration, wenn 1 g Schwefel noch in 100 cbm war, bei 50 % iger Stromausbeute etwa 2.5 Kilowattstunden für 10 000 cbm Gas. Das ist ein ganz minimaler Betrag.

Die kostspieligste Einrichtung ist einstweilen unzweifelhaft die Kontaktapparatur, die nach dem jetzigen Stand bei einer Anlage mit einem Durchsatz von 10 000 cbm in der Stunde ein Volumen von 250 cbm Gesamtraum insgesamt haben müßte. Sie würde, wenn sie aus Stahlrohren, Silumingußblöcken und Aluminiumblechen gebaut wird, mit den Nebenteilen schätzungsweise 1.3 Millionen kosten und der dazugehörige teure Kontakt, Kobalt-Kupfer-Thorium-Kontakt, würde etwa 700 000 R.M. kosten, so daß allein für die Kontaktapparatur 2 Millionen Mark erforderlich wären. Eine derartige Apparatur könnte jährlich 6—7000 t hochwertiges Benzin liefern, das farblos, schwefelfrei, ohne jede Raffination verwendbar ist. Aber ich glaube, daß die Kontaktapparatur sich auch aus Eisen und dann billiger wird herstellen lassen, und es sieht so aus, als ob wir auf dem besten Wege seien, auch einen Kontakt zu finden, der nur einen Bruchteil des eben angeführten kostet, und der auch besser umsetzt, so daß dann nicht nur eine Verbilligung der Apparatur, sondern außerdem auch eine vergrößerte Produktion herauskäme. Aber da ich in meinem Vortrage Ihnen ein Bild nicht von dem Abschluß, sondern von dem gegenwärtigen Stand der Entwicklung der Benzinsynthese geben wollte, so schien es mir

richtig, Ihnen die momentanen, d. h. wenn z. T. Auch noch ungünstigen Zahlen, bekannt zu geben.

Im übrigen sei bemerkt, daß bei den angegebenen Zahlen beispielsweise das entstehende Gasol als verkäufliches Produkt gar nicht in Berechnung gesetzt ist, und daß bezüglich der Zurückgabe des unverbrauchten Gases nicht berücksichtigt ist, daß es z. B. in der Stahlindustrie Fälle geben kann, wo dieses völlig schwefeldfreie Restgas von immer noch über 4000 WE auch höher bewertet werden könnte als gerade nach seinem Heizwert.

V. Neue Beobachtungen.

Es ist naturgemäß von allergrößter Wichtigkeit, Umschau zu halten nach Wegen, auf denen die Wirtschaftlichkeit der Benzinsynthese nicht nur herbeigeführt, sondern auch möglichst hochgebraucht werden kann. Die Lieferung möglichst billiger Gase einerseits, die Verbilligung der Kontaktapparatur andererseits sind, wie ich schon ausgeführt habe, die Hauptpunkte, an denen der Hebel angesetzt werden muß.

Nachdem wir in den letzten Jahren den Verflüssigungsgrad durch Verbesserung der Kobaltkontakte von 25 auf 50 erhöht haben und letzteren Betrag gelegentlich schon weit überschreiten konnten, bestehen keine Zweifel, daß es intensiver Weiterarbeit gelingen wird, den Verflüssigungsgrad auch als Durchschnittswert höher zu bringen. Daß auf dem Gebiet der Kontakte auch noch ganz neue Wege beschritten werden können, zeigt die in der jüngsten Zeit bei uns gemachte Entdeckung, daß Mehrstoffkatalysatoren mit Nickel, bei denen man früher nur spurenweise höhere Kohlenwasserstoffe beobachtet hatte, durch geeignete Herstellung und Behandlung anscheinend berufen sind, dasselbe zu leisten wie Kobaltkontakte, wenn nicht noch mehr. Dabei kostet Nickel nur den vierten Teil des Kobalts. Wenn es gelingt, die Umsatzgeschwindigkeit des Kontaktes etwa auf das Doppelte zu erhöhen, so würde schon dadurch die Kontaktapparatur wieder auf die Hälfte ihres Volumens zusammenschrumpfen. Aber immerhin müßte dann in kleineren Räumen eine größere Anzahl Wärmeeinheiten abgeführt werden, um die Temperatur konstant zu halten. Um eine Verminderung des die Wärme ableitenden Metallgewichtes käme man auf diesem Wege wohl kaum herum.

Aber auch nach dieser Richtung zeigen sich neue Möglichkeiten. Meine Vermutung, daß die Benzinsynthese auch in der Weise aus-

geführt werden könnte, daß der Kontakt in S-freiem, z. B. synthetischem Öl suspendiert wird und daß dann bei einer Temperatur von z. B. 200° das Gasgemisch in feinsten Verteilung die Kontakt-suspension durchperit, hat sich durch unsere jüngsten Untersuchungen bestätigt. Es ist also denkbar, daß die Benzinsynthese auch ähnlich durchgeführt werden kann wie die Fetthärtung und daß die Temperaturgleichheit in der Apparatur und der Schutz gegen jede Überhitzung des Kontaktes durch das Öl geschaffen wird, in welchem der Kontakt schwebt.

Schließlich sei mitgeteilt, daß es Gasgemische gibt, die man beispielsweise aus Methan herstellen kann, die weit mehr Benzin und Öl je cbm zu produzieren gestatten, als die bisher angeführten Gasmischungen. Sie werden im folgenden Vortrag¹⁾ hören, daß wir mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Acetylgemischen, die sich durch unvollkommene Verbrennung von Methan mit Sauerstoff herstellen lassen, bereits je cbm Gas 100 ccm Benzin + 50 ccm Öl erhalten haben.

Es war mir wertvoll, dem Abschnitt über Wirtschaftlichkeitsfragen den Abschnitt über neue Möglichkeiten anfügen zu können. Zeigt sein Inhalt doch, daß hinsichtlich der weiteren Gestaltung der Benzinsynthese immer wieder noch neue Möglichkeiten zu finden sind, die, wenn nur die Gase billig genug geliefert werden können, eines Tages zur Vollendung führen werden.

Zum Schluß möchte ich nicht vergessen, meinen Mitarbeitern, besonders aber denen, die mit mir seit dem Ausscheiden von Dr. Tropsch in zäher Arbeit die einzelnen Teile der Synthese chemisch und apparativ weiter entwickelt haben, an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen. Es sind dies in erster Linie: Herr Dr. Roelen, der Leiter der Versuchsanlage, und dann vor allem die Herren Dr. Meyer und Dr. Koch. Von der konstruktiven Seite her bin ich den Ingenieuren Herren Dr. Seberich und Dr. Dehn ebenfalls zu Dank verpflichtet. Aber auch aller anderen helfenden Kräfte sei dankbar gedacht.

¹⁾ Franz Fischer u. H. Pichler: Über die partielle Verbrennung von Methan bei verschiedenen Drucken mit besonderer Berücksichtigung der hierbei auftretenden Acetylenbildung. Brennstoff-Chem. 11, 501 (1930). S. 167 ds. Bd.