

## Franz Fischer: Kohlenwasserstoffsynthesen auf dem Gebiet der Kohlenforschung.

[Zusammenfassend. Vortrag, gehalten in d. besond. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 20. November 1937.]  
(Eingegangen am 17. Dezember 1937.)

Die Deutsche Chemische Gesellschaft hat an mich die ehrenvolle Aufforderung gerichtet, einen zusammenhängenden Vortrag über einen Teil der Arbeiten zu halten, die im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung (Mülheim-Ruhr) unter meiner Leitung ausgeführt worden sind. Ich habe das Thema „Kohlenwasserstoffsynthesen auf dem Gebiet der Kohlenforschung“ gewählt, weil es mir Gelegenheit gibt, über zwei Gruppen von Synthesen zu sprechen, deren Auffindung und Ausarbeitung eine besonders dringliche Aufgabe unseres Instituts war. In Tafel 1 habe ich die Reaktionsgleichungen für die Synthese des Acetylens und des Benzols aus Methan denjenigen gegenübergestellt, welche für die Synthese des Methans bzw. des Benzins und seiner Homologen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff gelten.

Tafel 1.

- a) Zersetzung des Methans zu C + 2H<sub>2</sub> mit Katalysator (Metallcarbid)  

$$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2 - 18.0 \text{ Kcal}$$
 Abspaltung von C.
- b) Synthese des Acetylens bzw. Benzols aus Methan ohne Katalysator  

$$2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 - 89 \text{ Kcal}$$

$$6\text{CH}_4 = \text{C}_6\text{H}_6 + 9\text{H}_2 - 120 \text{ Kcal}$$
 Stufenweise Abspaltung von H.
- c) Methan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mit Katalysator (Sabatier)  

$$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + 59.6 \text{ Kcal.}$$
- d) Synthese des Benzins aus CO + 2H<sub>2</sub> mit Katalysator  

$$\text{CO} + 2\text{H}_2 = (\text{CH}_2) + \text{H}_2\text{O} + 44 \text{ Kcal}$$

$$x\text{CO} + 2x\text{H}_2 = (\text{CH}_2)_x + x\text{H}_2\text{O} + 44x \text{ Kcal.}$$

Vor der Synthese des Benzols aus Methan war allgemein bekannt, daß Methan in Gegenwart von Katalysatoren (insbesondere solcher der Eisengruppe) nach der unter a) aufgeführten Gleichung in endothermer Reaktion zerfällt. Auf dem Weg über ein Metallcarbid wird Kohlenstoff abgespalten und zwei Mol. Wasserstoff werden frei. Das Gleichgewicht dieser Reaktion ist schon vor langer Zeit von Max Mayer und V. Altmayer<sup>1)</sup> untersucht worden.

Helmut Pichler und ich haben im Jahre 1928 gefunden, daß Methan bei Atmosphärendruck in Abwesenheit von Katalysatoren, z. B. in einer Quarzcapillare von 5 mm lichter Weite bei einer Temperatur von etwa 1100° und einer Erhitzungsdauer von Bruchteilen einer Sekunde beträchtliche Mengen Benzol liefert<sup>2)</sup>. Beim Arbeiten unter vermindertem Druck, beispielsweise bei 1/10 at, läßt sich in sehr guter Ausbeute bei geeigneter Temperatur und geeigneter kurzer Erhitzungsdauer Acetylen herstellen. Bei diesen endothermen Reaktionen, die unter b) aufgeführt sind, muß jede

<sup>1)</sup> B. 40, 2134 [1907]; Max Mayer, F. Henseling, V. Altmayer u. J. Jacobi, Journ. Gasbeleuchtung 52, 238 [1909].

<sup>2)</sup> Franz Fischer, H. Pichler, K. Meyer u. H. Koch, Brennstoff-Chem. 9, 309 [1928]; H. Pichler, Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 11, 331 [1934].

katalytische Wirkung nach Möglichkeit verhindert werden, welche die Abspaltung von C begünstigen könnte. Dann gelingt es offenbar, die Wasserstoffatome des Methans stufenweise abzuspalten und zu den Radikalen zu kommen, aus denen sich wiederum, wahrscheinlich unterhalb der Maximaltemperatur, Benzol bzw. Acetylen aufbaut.

Im Gegensatz zu diesen endothermen Reaktionen stehen nun die unter c) und d) aufgeführten exothermen Synthesen des Methans und Benzins. Diese sind ausgesprochen katalytischer Natur. Die Synthese des Methans aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ist im Jahre 1902 von Sabatier<sup>3)</sup> gefunden worden. Die Synthese des Benzins und seiner Homologen, die wir Kogasin-Synthese nennen, stammt von Hans Tropsch und mir<sup>4)</sup>, und zwar aus dem Jahre 1925. Beide Synthesen lassen sich schon bei Atmosphärendruck durchführen. Ehe ich darauf näher eingehe, möchte ich die Synthese des Benzols und des Acetylens aus Methan erörtern.

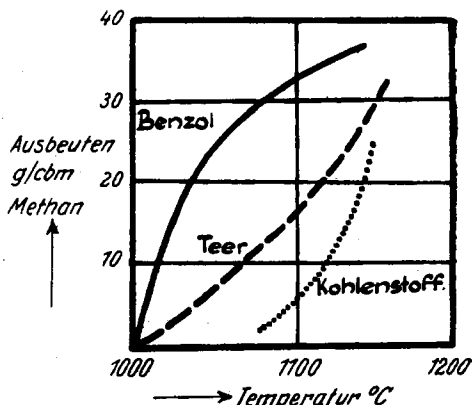
Aus Abbild. 1 ist die Abhängigkeit der Benzolausbeute von der Temperatur angegeben, und zwar für das Temperaturgebiet von 1000 bis annähernd 1200°.

Die Ausbeuten in g Benzol je cbm Methan gelten für konstant gehaltene Strömungsgeschwindigkeit bei einem Druck von 1 at. Wir erkennen, daß oberhalb 1100° annähernd 40 g Benzol je cbm Methan erhalten werden, daneben etwas über 30 g Teer und nicht unbedeutliche Mengen von Kohlenstoff. Weiter sehen wir, daß die beiden letzteren Produkte in stärkerem Ansteigen mit der Temperatur begriffen sind als das Benzol.

Über die Bildung von Acetylen gibt Abbild. 2 Auskunft, bei welcher die Prozentsätze Methan aufgeführt sind, welche unter den verschiedenen Versuchsbedingungen bei Atmosphärendruck zu Benzol bzw. Acetylen umgesetzt werden.

Für die einzelnen in der Abszisse aufgeführten Temperaturen wurden die jeweils optimalen Erhitzungsdauern ausprobiert. Die erhaltenen Maximalausbeuten an Benzol und Acetylen, ausgedrückt in Prozenten des umgesetzten Methans, bilden die Punkte der beiden Kurven. Man erkennt, daß unter den hier gewählten Arbeitsbedingungen die Maximalausbeute an Benzol bei 1300° und einer Erhitzungsdauer von ungefähr 0.016 Sek. erreicht wird; während das Maximum für Acetylen bei etwa 1400° und einer noch kürzeren Erhitzungsdauer liegt.

Abbild. 3 zeigt im Gegensatz zu Abbild. 2 den Einfluß des Druckes auf die Ausbeuten an Acetylen und Benzol in Prozenten des umgesetzten Methans.



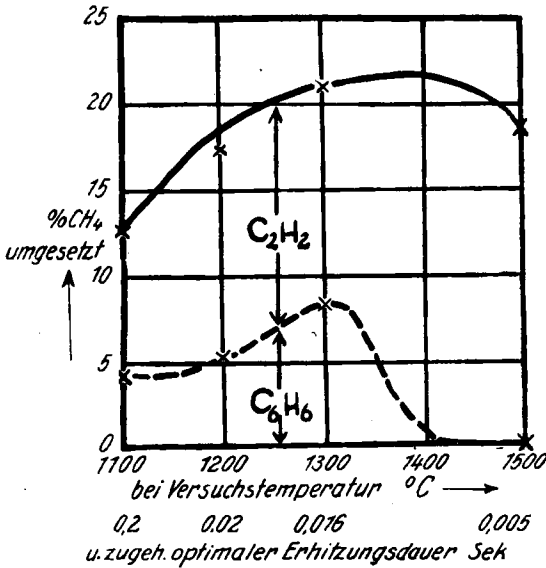
Abbild. 1. Benzolsynthese aus Methan bei 1 at und konst. Strömungsgeschwindigkeit.

<sup>3)</sup> Sabatier u. Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences 134, 514, 689 [1902].

<sup>4)</sup> Franz Fischer u. H. Tropsch, B. 59, 830, 832 [1926].

Hier ist eine konstante Temperatur von 1300° angewendet und eine Erhitzungsdauer von 0.33 Sek.; variiert wurde lediglich der Druck, der in mm Quecksilber logarithmisch aufgetragen ist. Rechts auf der Abbildung sind die Ergebnisse für 760 mm Druck eingetragen, die sich hinsichtlich der Ausbeuten an Acetylen und Benzol ungefähr mit denen der Abbild. 2 decken. Verfolgt man die Kurve nach links, also mit fallendem Druck, so erkennt man das annähernd kontinuierliche Abfallen des Benzols und das starke Ansteigen des Acetylens. Bei 76 mm Hg werden beinahe 80 Gew.-% des Methans zu Acetylen umgesetzt.

Wir sehen also aus diesen wenigen Abbildungen bereits, daß die günstigen Bedingungen für die Acetylsynthese sich im Gebiet des verminderten



Abbild. 2. Benzol- und Acetylsynthese aus Methan bei 1 at.

Druckes befinden, während die Bildung des Benzols vorteilhafter bei höheren Drucken ausgeführt wird. Unerörtert sei die Frage, ob das Benzol sich aus primär gebildetem Acetylen aufbaut oder ob es direkt aus CH-Radikalen entsteht. Ebenso möchte ich nicht näher eingehen auf die von uns festgestellte Tatsache, daß die Ausbeuten an Benzol sich erheblich erhöhen lassen, wenn man die Zersetzung des Methans bei Atmosphärendruck in einzelnen Stufen vornimmt und die gebildeten Produkte dazwischen entfernt.

Diese beiden Synthesen sind in einer technischen Versuchsanlage von der Ruhrchemie A.-G. weiter verfolgt worden, wobei recht günstige

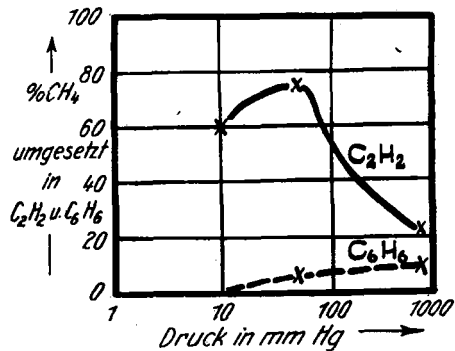
Ergebnisse gewonnen wurden. Daß sie nicht in der Großtechnik eingeführt wurden, liegt hauptsächlich daran, daß es uns in Deutschland an ausreichend großen und billigen Methanvorkommen fehlt. Die einzige große Erdgasquelle, die in Betracht gekommen wäre, ist diejenige von Neuengamme bei Hamburg. Ihre Ergiebigkeit hat aber schon seit Jahrzehnten sehr nachgelassen. Das mit dem Wetterstrom aus den Steinkohlenbergwerken herausgeführte Methan ist der Schlagwettergefahr wegen mit Luft so stark verdünnt, daß an seine wirtschaftliche Verwendung nicht zu denken ist, obwohl seine absoluten Mengen sich in der Größenordnung von 1 Milliarde cbm Methan je Jahr bewegen. Das Methan des Kokereigases, welches sich darin in einer Menge von etwa 25 Vol.-% befindet, kann im allgemeinen wegen der damit verbundenen Heizwertverschlechterung des Gases nicht aus ihm herausgenommen werden. Bei einigen Fabriken, die synthetisches Ammoniak herstellen und dazu den Wasserstoff durch Fraktionierung nach Linde vom Methan abtrennen, könnte das Methan zur Herstellung von Benzol oder

Acetylen Verwendung finden. Aber für eine Großindustrie sind die Mengen doch zu begrenzt. Schließlich könnte man daran denken, das nötige Methan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach Sabatier zu erzeugen, aber nachdem man inzwischen durch unsere Kogasinsynthese die Möglichkeit erhalten hat, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff direkt flüssige Kohlenwasserstoffe herzustellen, kommt der Umweg über die Synthese des Methans und die Zersetzung des Methans zu Benzol wenigstens einstweilen nicht mehr in Betracht.

Damit bin ich wieder bei der Synthese des Methans nach Sabatier und der Synthese des Kogasins nach Fischer und Tropsch angelangt.

Stellen wir nun einmal die Bedingungen für die Synthese von Methan bzw. von Benzin einander gegenüber, so könnte man, zumal in beiden Fällen bei Atmosphärendruck gearbeitet wird, den Eindruck gewinnen, daß die Bedingungen beinahe die gleichen sind. Aus Tafel 2 ersehen wir, daß für die Methansynthese nach Sabatier

Eisen als Katalysator nicht aufgeführt ist, weil es sich dazu nicht eignet, während es für die Benzinsynthese sehr wohl Verwendung finden kann.



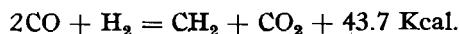
Abbild. 3. Benzol- und Acetylen synthese aus Methan (Einfluß des Druckes). Temp. 1300°. Erhitzungsdauer 0.33 Sek.

Tafel 2.

Gegenüberstellung der Bedingungen für die Synthese von Methan und von Benzin.

	Sabatier	Fischer — Tropsch
Katalysatoren .....	Ni, Co	Ni, Co Fe
Temperaturen .....	230—250°	170—190° 230—250°
Gaszusammensetzung .....	CO + 3H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub>	CO + 2H <sub>2</sub> hochaktive Katalysatoren für niedrige Temperaturen nötig. Absolute Temperaturkonstanz und Wärmeabfuhr.

Allerdings reagiert das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch beim Eisenkatalysator nicht nach der in Tafel 1, d) angegebenen Gleichung, sondern unter Bildung von Kohlensäure statt Wasser in folgender Weise, jedoch keineswegs vollständig:



Arbeitet man mit wasserstoffreicheren Gemischen, dann bleibt zuviel vorhandener Wasserstoff übrig.

Wir sehen dann weiter, daß die Temperaturen bei der Benzinsynthese niedriger gehalten werden, was nur dadurch möglich wurde, daß wir höheraktive Katalysatoren entwickelt haben, als sie Sabatier besaß. Außerdem

hatten wir erkannt, daß für günstige Ausbeuten und lange Lebensdauer der Katalysatoren eine absolute Temperaturkonstanz und zuverlässige Abfuhr der Reaktionswärme sichergestellt werden mußten. Was schließlich die Gaszusammensetzung angeht, so sind zwar für die Methansynthese auf 1 Kohlenoxyd 3 Mol. Wasserstoff nötig, für die Benzinsynthese jedoch nur 2, aber ein entscheidender Unterschied liegt hierin nicht. Bei genügender Senkung der Temperatur kann die Benzinsynthese auch mit 3 und noch mehr Mol. Wasserstoff durchgeführt werden, indem ein Teil des Wasserstoffs eben übrig bleibt. Auffallend aber ist wieder, daß die Synthese des Methans an Nickel- und Kobaltkatalysatoren in ausgezeichneter Weise mit Kohlensäure und Wasserstoff durchgeführt werden kann, während die Benzinsynthese mit diesem Gasgemisch nicht gelingt<sup>5)</sup>. Hier ist notwendig, daß die Kohlensäure erst unter geeigneten Bedingungen, z. B. katalytisch an Kupfer, zu Kohlenoxyd und Wasser unter Abscheiden des Wassers reduziert wird. Aus den angeführten Unterschieden kann man den Schluß ziehen, daß es sich bei der Synthese des Methans nach Sabatier und bei unserer Benzinsynthese zumindest teilweise um verschiedene katalytische Vorgänge handelt, indem in einem Fall ein Metallhydrid als Zwischenprodukt vorliegt, während im anderen Fall mit einem Metallcarbid gerechnet werden muß.

Die Reaktionsgleichung  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + 44 \text{ Kcal}$  läßt leicht verstehen, wie durch Aneinanderreihen der  $\text{CH}_2$ -Radikale u. U. nach irgendwelchen Wahrscheinlichkeitsgesetzen die verschieden großen Moleküle der aliphatischen Kohlenwasserstoffe des Kogasins entstehen. Sie können dabei als Mono-Olefine erhalten bleiben oder auch bei stärkerem Vorwiegen der hydrierenden Eigenschaften des Katalysators zu Paraffinen hydriert werden. Es bedarf jedoch noch einer Hypothese für die Entstehung des  $\text{CH}_2$ -Radikals. Da in den gebrauchten Katalysatoren sich immer in großem Umfang Metallcarbid befinden, welche bei Einwirkung von Säuren gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe entwickeln, wie wir sie auch im Kogasin vor uns haben, so scheint die Annahme einer intermediären Carbidbildung berechtigt. Dabei nehmen wir an, daß ein bei der ersten Kohlung gebildetes Carbid in ein höheres Carbid verwandelt wird, das dann wieder seinen aufgenommenen Kohlenstoff an Wasserstoff unter Bildung des  $\text{CH}_2$ -Radikals abgibt, etwa nach den Gleichungen:



Ob sich nun, wie oben angenommen, die  $\text{CH}_2$ -Radikale wirklich zu Ketten verschiedener Länge aneinanderlagern oder ob vielleicht zunächst und plötzlich so große Ketten entstehen, wie bei der Reaktionstemperatur überhaupt beständig sind, und ob dann diese ganz großen Moleküle durch hydrierenden Abbau am Katalysator verkleinert und dadurch aus dem Katalysatorraum mit dem Gasstrom herausgetragen werden, wird vielleicht später entschieden werden.

Die Ausbeuten der Kogasinsynthese bei einmaligem Durchsatz.

Die theoretisch mögliche Ausbeute an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen (einschließlich Gasol) bei einem 100-proz. Gemisch von  $\text{CO} + 2\text{H}_2$  beträgt je Ncbm 210 g. Maximal sind zurzeit aus einem derartigen Gas an dem

<sup>5)</sup> Herbert Koch u. H. Küster, Brennstoff-Chem. 14, 245 [1933].

besten Kobaltkatalysator je Ncbm 155 g der obigen Produkte erreichbar, also 73,5% d. Th., und zwar bei einmaligem Durchsatz des Gases. Das Gleichgewicht liegt also bei den niedrigen Temperaturen von etwa 190°, bei denen die Synthese durchgeführt wird, praktisch ganz auf der rechten Seite der Gleichung. Dementsprechend ist auch wahrscheinlich, daß mit der Zeit noch höhere der Theorie näher kommende Ausbeuten gefunden werden. Durch Arbeiten in Stufen ist man schon bis zu 80% gekommen.

Über die Zusammensetzung der primären Produkte der Reaktion gibt die Tafel 3 Aufschluß.

Tafel 3.  
Primäre Produkte.

	Gew.-% vom Gesamtprodukt	Olefingehalt %
Gasol (C <sub>3</sub> u. C <sub>4</sub> ) .....	8	55
Benzin bis 150° (A-Kohle Benzin)...	46	45
Schwerbenzin 150—200° .....	14	25
Dieselöl .....	22	10
Paraffin aus Öl .....	7	Schmelzpunkt etwa 50°
Ceresin aus Kontakt .....	3	„ „ 90°

Danach ist das Benzin oder Kogasin I das Hauptprodukt, während Dieselöl in einer Menge von etwa 22 Gewichts-% von den Gesamtprodukten gewonnen wird. Für viele Zwecke von besonderer Bedeutung ist der Olefingehalt. An Mono-Olefinen enthält das Gasol unter normalen Bedingungen etwa 55%. Mit steigendem Siedepunkt der Fraktion nimmt der Olefingehalt ab; beim Dieselöl beträgt er nur noch 10%. Was die festen Kohlenwasserstoffe angeht, so findet sich ein Paraffin mit dem durchschnittlichen Schmelzpunkt von 50° in den über 200° siedenden Ölen, während durch Extraktion des Kontaktes mit Lösungsmitteln ein synthetisches Ceresin gewonnen werden kann mit einem durchschnittlichen Schmelzpunkt von 90°.

Das gegenseitige Mengenverhältnis der Primärprodukte kann jedoch je nach den Arbeitsbedingungen in mehr oder weniger weitem Umfang variiert werden. Nickel als Katalysator neigt zur Bildung olefinärmerer Produkte als beispielsweise Kobalt oder Eisen. Geringe Alkalisierung der Kontakte vermehrt die Menge des festen Paraffins, allerdings nicht sehr weitgehend. Höhere Temperaturen veranlassen die Bildung leichter siedender Produkte. Vermehrung des Kohlenoxydgehaltes im Gas wirkt sich durch die Bildung olefinreicherer Kohlenwasserstoffgemische aus. Bei höheren Temperaturen wirken hohe Drucke in der Richtung, daß mehr oder ausschließlich sauerstoffhaltige Produkte entstehen (Synthol), aber auch bei niedrigen Temperaturen ist ein Einfluß des Druckes zu erkennen. Relativ niedrige Drucke wirken sich hierbei, wie ich mit Pichler fand, je nach dem Katalysatormetall in verschiedener, z. Tl. sogar sehr wichtiger Richtung aus. Hierauf soll jedoch hier nicht eingegangen werden.

#### Herstellung hochaktiver und langlebiger Kontakte.

In jahrelanger Arbeit habe ich zuerst mit Hans Tropsch und später, nachdem die prinzipiellen Tatsachen gefunden waren, mit anderen Mitarbeitern, insbesondere mit den HHrn. Meyer und Koch, unzählige Katalysatorkombinationen auf der Basis von Nickel, Kobalt und Eisen auf-

gebaut<sup>6)</sup>. Mischkatalysatoren bis zu 4-, 5- und 6-Stoff-Systemen wurden hergestellt und geprüft. Vor allem die Untersuchung über die Lebensdauer der Katalysatoren hat außerordentlich viel Arbeit erfordert, denn es genügte in unserem Fall nicht, festzustellen, daß ein Katalysator überhaupt Benzin lieferte. Es genügte auch nicht, festzustellen, daß er beispielsweise über 100 g je cbm Mischgas ( $1\text{ CO} + 2\text{ H}_2$ ) ergab, sondern es mußte festgestellt werden, ob er mehrere Monate annähernd in dieser Höhe wirksam blieb. Zu unserem großen Bedauern waren wir in diesen Punkten und insbesondere hinsichtlich der Lebensdauer der Katalysatoren auf die zeitraubendsten Versuche angewiesen. Die Theorie bot keine Möglichkeit, Zusammensetzung, Herstellungsart, Maximalausbeuten und Lebensdauer im voraus zu berechnen. Geringfügige Unterschiede in der Herstellungsweise lieferten Katalysatoren, die nur  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{4}$  der Leistung hatten und dadurch für den praktischen Bedarf unbrauchbar waren. Katalysatoren, wie man sie mit vorzüglichen Eigenschaften für die Fetthärtung herstellt, sind für die Kogasinsynthese unbrauchbar.

Außer der Herstellung der Katalysatoren durch Fällung, z. B. von Nitratgemischen oder deren thermische vorsichtige Zersetzung, wurden auch Katalysatoren nach der von M. Rane<sup>7)</sup> angegebenen Methode hergestellt. Von diesen konnten wir nun feststellen, daß sie auch für die Benzinsynthese brauchbar waren. Kobalt- oder Nickelmetall wurde in einem Hochfrequenzofen mit Silicium zu Siliciden zusammengesmolzen. Dann wurden die Silicide in erbsengroße Stücke gebrochen und mit Kalilauge so lange erwärmt, bis aus der Menge des entwickelten Wasserstoffs erkennbar war, daß alles Silicium herausgelöst war. Obwohl wir vorher die Leistungssteigerung der Katalysatoren durch Übergang zu komplizierten Mehrstoff-Misch-Katalysatoren erzielt hatten, zeigte sich nun mit einem Male, daß die zusätzlichen Komponenten der Mischstoff-Katalysatoren chemisch ohne Bedeutung waren. Denn mit dem Kobaltskelett eines früheren Silicides konnte annähernd die gleiche Wirkung erreicht werden wie mit den kompliziertesten Mehrstoff-Katalysatoren. Wenn man das hinterbliebene Kobaltskelett als eine Pseudomorphose nach Kobaltsilicid auffassen will, so dürfte seine Aktivität in der Instabilität seines Gitters begründet sein. Bei den Mischkatalysatoren wird diese Aktivität durch Zusätze erzielt, die auf andere Weise die Ausbildung stabiler Gitter der Eisenmetalle verhindern.

Diesen Erfahrungen entsprechend haben wir später versucht, von komplizierten Mehrstoff-Katalysatoren unter Ausnutzung der gewonnenen Herstellungstechnik wieder den Weg zurückzugehen zu einfach zusammengesetzten und doch wirksamen Katalysatoren. So ist es uns beispielsweise gelungen, von Eisen-Kupfer-Mangan-Katalysatoren unter Weglassung des Mangans, dann unter Weglassung des Kupfers schließlich zu Reineisen-Katalysatoren zu gelangen, die nichts als Spuren von Alkali enthalten und trotzdem noch die Leistung der früheren komplizierten Gebilde aufweisen. Es ist dies nur ein weiteres Beispiel dafür, welche Umwege die Forschung bisweilen gehen muß.

Besonders für die Ausbildung neuer technischer größerer Apparate war es wichtig, Konstruktionen zu finden, die gestatteten, die Temperatur der Kontakte auf ganz wenige Grade konstant zu halten, obwohl bei der Re-

<sup>6)</sup> vergl. z. B. zusammenfassende Darstellung von Franz Fischer, *Brennstoff-Chem.* 16, 1 [1935].

<sup>7)</sup> *Journ. Amer. chem. Soc.* 54, 4116 [1932].

aktion eine Wärmetönung auftritt, die beinahe  $\frac{1}{4}$  der Verbrennungswärme des Gases beträgt und dementsprechend Temperatursteigerungen um viele  $100^{\circ}$  erzeugen könnte. Dies ist gelungen, und so konnte der Forderung nach Temperaturkonstanz Rechnung getragen werden, und es konnte verhindert werden, daß durch vorübergehende, wenn auch geringe Temperaturerhöhungen der Kontakt geschädigt wurde.

Da unsere hochaktiven Katalysatoren auch entsprechend empfindlich gegen Katalysatorgifte sind, so war es notwendig, ein für die Technik genügend einfach und billig arbeitendes Verfahren zu finden, um das Mischgas nach der Herausnahme des Schwefelwasserstoffs auch vom organisch gebundenen Schwefel zu befreien. Es gelingt heute ohne weiteres, das Gas bis auf 0.2 g/100 cbm vom organisch gebundenen Schwefel zu reinigen.

Wie ich mehrfach angedeutet habe, war unsere Aufgabe mit der rein wissenschaftlichen Erforschung der Synthese nicht abgeschlossen, sondern, um es zusammenzufassen, es mußte eine sichere Herstellungsmethode für hochaktive Katalysatoren, die bei niedrigen Temperaturen arbeiten, gefunden werden. Diese Katalysatoren mußten mehrere Monate ohne Leistungsschwund um mehr als 20% des Anfangswertes vorhalten. Es mußten aus Eisen konstruierte Apparaturen zur Abführung der Reaktionswärme und Konstanthaltung der Temperatur ermittelt werden. Ferner war notwendig, ein Gasfeinreinigungsverfahren zu finden, um welches sich Hr. Dr. Roelen verdient gemacht hat, und schließlich mußten Dauerversuche in unserer eigenen halbertechnischen Versuchsanlage über viele Monate Tag und Nacht durchgeführt werden. Also alles Aufgaben, die normalerweise einem wissenschaftlichen Laboratorium nicht aufgebürdet sind, deren Lösung uns aber möglich war, da wir außer geeigneten Mitarbeitern auch über ausreichende apparative und finanzielle Mittel verfügten. Letztere verdanken wir fast ausschließlich der deutschen Kohlenindustrie.

### Primärprodukte.

In Tafel 3 habe ich bereits eine Zusammenstellung der Primärprodukte gegeben und möchte nun auf einzelne von ihnen noch etwas näher eingehen. Beginnen wir mit dem Benzin oder Kogasin I. Die Kohlenwasserstoffe des Kogasins sind aliphatischer, teils gesättigter Natur, teils Mono-Olefine. Es handelt sich dabei größtenteils um Moleküle mit gerader Kette, wenn auch solche mit verzweigter Kette nicht vollkommen fehlen. Es liegt deshalb in der chemischen Natur dieser Kohlenwasserstoffe begründet, daß insbesondere die höhersiedenden Anteile nicht besonders klopfest sind. Während sich die höhersiedenden Fraktionen, die wir mit Kogasin II bezeichnen, hinter dem Kontaktofen durch Abkühlung auf Zimmertemperatur von selbst aus dem Gas ausscheiden, bleiben die leichtersiedenden Fraktionen, das Kogasin I, in dem Restgas zurück. Sie werden ihm durch aktive Kohle entzogen. Nach Abblasen aus der Aktivkohle erhält man ein Aktiv-Kohle-Benzin mit einem Siedeendpunkt von ungefähr  $150^{\circ}$ , einem Wasserstoffgehalt von etwa 15.4%, und einer Dichte bei  $20^{\circ}$  von 0.680. Derartiges Aktivkohle-Benzin mit einem Olefingehalt von etwa 45 Vol.-% hat eine Motor-Octanzahl von 55.5. Unterwirft man nun die höhersiedenden Fraktionen einem der bekannten Crackprozesse, so verwandelt man das Kogasin II ebenfalls in ein Benzin, aber von höherer Klopfestigkeit. Mit dem Aktiv-Kohle-Benzin vermischt, gelangt



man dann zu einer ausreichenden Klopfestigkeit. Natürlich kann man die Motor-Octanzahlen des Aktiv-Kohle-Benzins in bekannter Weise auch durch Zusätze erreichen, so durch den gesetzlich vorgeschriebenen Alkoholzusatz oder durch Mischung mit Benzol oder durch beide. Recht wirksam ist ein Zusatz von 5% Anilin. Mit 5% Anilin und 10% Alkohol erreicht man bereits 79.5 Motor-Octanzahlen, während man mit 0.5 ccm Bleitetraäthyl je l Benzin die Motor-Octanzahl 72.5 erreicht.

Abgesehen von einer Behandlung mit etwas Alkalilauge zur Herauslösung geringer Mengen Fettsäuren, die in dem Benzin enthalten sind, ist eine weitere Raffination nicht nötig. Die Lagerbeständigkeit ist insbesondere in Gegenwart von Alkohol sehr gut; sie kann außerdem durch Spuren der bekannten Inhibitoren für noch längere Zeiträume gesichert werden.

### Isomerisierung.

Der Umstand, daß die Synthese bereits neben Molekülen mit geraden Ketten in geringem Umfang solche mit verzweigten Ketten, also klopfeste Produkte, liefert, läßt es reizvoll erscheinen, den Gang der Synthese dahin zu beeinflussen, daß mehr Isomere als bisher entstehen. Dies ist bisher noch nicht erreicht, aber keineswegs ausgeschlossen. Aber auch die nachträgliche Überführung der Moleküle mit geraden Ketten in Isomere mit verzweigten Ketten liegt im Bereich der Möglichkeit und ist ein wichtiges Problem. Während die Umwandlung in Isomere mit keinem Materialverlust verbunden zu sein braucht, ist die Herstellung klopfester Benzine durch Crackung oder Reforming stets mit Verlusten verbunden, ganz abgesehen davon, daß die isomeren Produkte stabiler sind als die Crackprodukte.

Es ist bereits bekannt<sup>8)</sup>, daß sich in Gegenwart von Aluminiumbromid ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Butanen schon bei Raumtemperatur einstellt, und zwar in einer Zusammensetzung von etwa 80% Isobutan und 20% *n*-Butan. Es ist weiter bekannt<sup>9)</sup>, daß *n*-Pentan zu 56% in Isopentan umgewandelt werden kann. Isopentan ist ein außerordentlich klopfester Kohlenwasserstoff. *n*-Hexan und *n*-Heptan reagieren ebenfalls unter Bildung von Isomeren, aber in der Hauptsache unter Bildung von Isobutan<sup>10)</sup>. Während hierüber rumänische und amerikanische Autoren berichten, haben auch wir beim Stehenlassen von olefinfreiem Kogasin mit etwas Aluminiumbromid eine Erhöhung der Octanzahl feststellen können. Aber bisher geht die Isomerisierung nur bei Butan und Pentan gut, diejenige der höheren Glieder muß und wird wohl noch gefunden werden.

### Dieselöl.

Die Siedegrenzen unseres Dieselöls liegen bei etwa 200—360°, seine Dichte bei 20° ist 0.769, sein Wasserstoffgehalt 15.2, der obere Heizwert 11305 Kcal, der untere Heizwert 10471 Kcal. Die Cetenzahl liegt bei über 100. Diese Zahlen sagen, daß ebenso, wie Kogasin II infolge seines chemischen

<sup>8)</sup> C. W. Montgomery, J. H. McAteer u. N. W. Franke, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 1768 [1937].

<sup>9)</sup> Glasebrook, Phillips u. Lovell, Journ. Amer. chem. Soc. 58, 1944 [1936].

<sup>10)</sup> vergl. z. B. Nenitzescu u. Drăgan, B. 66, 1892 [1933]; Calingaert u. Beatty, Journ. Amer. chem. Soc. 58, 51 [1936]; W. N. Ipatiew u. A. v. Grosse, Ind. engin. Chem. 28, 461 [1936].

Aufbaus wenig geeignet als Benzin für Vergasermotoren<sup>11)</sup> ist, sondern einer Umarbeitung bedarf, dasselbe Kogasin II um so geeigneter zur Verwendung als Dieselöl ist. Die Ursache hierfür ist nicht nur sein hoher Heizwert, sondern seine ausgezeichnete Zündwilligkeit, die ihren Ausdruck in einer Cetenzahl über 100 findet. Im praktischen Betrieb als Dieselöl verwendet, hat es sich durchaus bewährt, ebenso in Flugzeugen mit Dieselmotoren. Seine besondere Eignung wird aber wohl erst voll zur Geltung kommen, wenn es in Dieselmotoren mit noch erheblich höheren Tourenzahlen verwendet wird, als es heute geschieht. Einstweilen wird es auch zur Verbesserung weniger guter Dieselöle verwendet oder auch bei solchen, die für schnell laufende Dieselmotoren ungeeignet sind, um sie dafür brauchbar zu machen.

### Paraffin und Ceresin.

Über das Paraffin und das Ceresin habe ich bereits im Anschluß an Tafel 3 gesprochen. Aus dem synthetischen Ceresin lassen sich Fraktionen mit Schmelzpunkten bis zu 130° isolieren. Diese letzteren sind bereits hart und zeigen beim Pulverisieren außerordentliche elektrische Erregbarkeit. Unter diesen synthetischen Produkten kommen Moleküle mit 70 bis etwa 600 Kohlenstoffatomen vor und mit Molekulargewichten von über 1000 bis etwa 8500. Dabei bilden sich diese Produkte sozusagen in einem Arbeitsgang direkt bei der Synthese.

### Sekundär-Produkte.

Des Crackbenzins, welches sich als Sekundärprodukt aus Kogasin II herstellen läßt, habe ich bereits gedacht. Am Glühdraht, der in flüssiges Kogasin II eintaucht, bildet sich leicht und glatt Äthylen, am Lichtbogen in analoger Weise Acetylen. Unter den Sekundärprodukten, die weiter aus Kogasin II hergestellt werden können, sind noch die Polymerbenzine zu erwähnen, die aus den Crackgasen gewonnen werden können. Aber auch das olefinreiche Gasol der Synthese läßt sich auf sehr klopfestes Polymerbenzin verarbeiten. Während die Crackung des Kogasins II beispielsweise durch ein thermisches Crackverfahren ein klopfestes, an ungesättigten Bestandteilen reiches Crackbenzin liefert, erhält man durch die bekanntermaßen ebenfalls mögliche Crackung mit Aluminiumchlorid bei gewöhnlichem Druck ein gesättigtes Benzin von guter Klopfestigkeit.

Ein besonders wichtiges Produkt, das aus den Olefinen des Kogasins mit wenig Aluminiumchlorid hergestellt werden kann, sind die durch Polymerisation der Olefine aus den Fraktionen unterhalb 250° Siedepunkt erhältlichen synthetischen Schmieröle<sup>12)</sup>. Durch Auswahl eng begrenzter Fraktionen gelingt es, Schmieröle ganz besonders hoher Viscosität, z. B. bis zu 3000 E bei 20°, herzustellen. Statt Schmieröle aus den Olefinen herzustellen, die die Synthese als Bestandteile des Kogasins geliefert hat, kann man ähnlich gute Schmieröle auch aus den Olefinen gewinnen, die durch vorsichtige Crackung von Kogasin II und seines Gehaltes an festem Paraffin entstehen. Über die Eigenschaften ersterer Öle gibt Tafel 4 Aufschluß. Für ein syn-

<sup>11)</sup> Für die Motoren mit Brennstoff-Einspritzung, mit denen man in Zukunft vielleicht rechnen muß, ist es jedoch sehr geeignet.

<sup>12)</sup> Franz Fischer, H. Koch u. K. Wiedeking, Brennstoff-Chem. 15, 229 [1934]; H. Koch, Brennstoff-Chem. 18, 121 [1937].

thetisches Autoöl, ein synthetisches Flugmotorenöl und ein synthetisches Spezialöl sind die entsprechenden Daten aufgeführt.

Tafel 4.  
Eigenschaften der Kogasinschmieröle.

	Autoöl	Flugmotorenöl	Spezialöl
Spezif. Gew. (20°) .....	0.845	0.854	0.856
H <sub>2</sub> -Gehalt % .....	14.2	14.1	14.2
Viscosität E bei 20° .....	40.9	123.5	3000
„ „ „ 50° .....	7.94	17.5	200
Viscositätspolhöhe .....	1.72	2.02	2.26
Verkokungszahl % .....	0.07	0.12	—
Stockpunkt ° C .....	—45	—30	—11

Ein Vergleich mit besten Markenölen, die aus Erdöl gewonnen sind, zeigt ohne weiteres, daß es sich bei den synthetischen Ölen um Produkte handelt, die die Konkurrenz mit den natürlichen nicht zu scheuen brauchen. Da die synthetischen Öle ebenso wie ihre Ausgangsprodukte, die Olefine, auf Grund der Verwendung schwefelfreier Gase für die Synthese praktisch völlig frei von Schwefel sind, so lassen sie sich leicht mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel noch weiter hydrieren. Über die dabei vor sich gehenden Veränderungen gibt Tafel 5 Aufschluß.

Tafel 5.  
Hydrierte Schmieröle.  
Hydrierung mit H<sub>2</sub> bei Gegenwart von Ni.

	vor der Hydrierung	nach der Hydrierung	perhydriert
Farbe .....	rot-braun	farblos	farblos
Spezif. Gew. (20°) .....	0.8436	0.8411	0.8411
H <sub>2</sub> % .....	14.0	14.4	14.4
Jodzahl .....	70.8	4.0	0.5
Viscosität E 20° .....	67.6	72.8	73.7
angreifbar durch O <sub>2</sub> u. konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ....	stark	schwach	nein
Metallangriff (6 Monate) .....	deutlich	schwach	nein

Wird durch Hydrierung die Jodzahl von etwa 71 auf 4 und schließlich auf 0.5 gesenkt, so wird das rotbraune Produkt gleichzeitig farblos, gelegentlich mit ganz schwachem bläulichen Schein und schließlich völlig farblos ohne jeden Schein. Der Wasserstoffgehalt nimmt mit fallender Jodzahl nur noch wenig zu, dagegen steigt die Viscosität leicht an. Die wichtigste Veränderung aber besteht darin, daß die farblosen Schmieröle mit der Jodzahl 0.5 weder von Luftsauerstoff noch von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mehr angegriffen werden und daß sie gegen Metall während eines Zeitraums von mehr als 6 Monaten bei Gegenwart von feuchter Luft und Licht nicht im geringsten aktiv sind.

Was nun die Konstitution der Schmieröle angeht, so ist wohl die heutige Ansicht dahin zusammenzufassen, daß es sich bei den natürlichen Schmierölen um alkylierte Naphthene oder alkylierte Aromaten handelt. Man nimmt an, daß ihre Eigenschaften um so besser sind, je mehr von ihren Kohlenstoffatomen sich in den aliphatischen Seitenketten befinden, und daß die Eigen-

schaften außerdem um so besser sind, je länger bei gleicher Gesamtkohlenstoffzahl die Seitenketten sind.

Auch in unserm Institut sind auf meine Veranlassung, und zwar von Hrn. H. Koch, Versuche gemacht worden, Schmieröle herzustellen, über deren Konstitution man auf Grund der Herstellung und der Analyse genau Bescheid weiß. Aus Benzol und Äthylen wurde z. B. mit Aluminiumchlorid zunächst Hexaäthylbenzol mit einem Schmelzpunkt von  $130^{\circ}$  hergestellt. Hydriert man dieses mit Nickel und Wasserstoff zu Hexaäthylcyclohexan, so erhält man ein Gemisch zweier Isomeren, die beide flüssig sind und nicht kristallin erstarren. Der Stockpunkt dieses Produktes, das die Eigenschaften eines leichten Spindelöls, nämlich Dichte bei  $20^{\circ}$  0.864, Viscosität bei  $20^{\circ}$  3.48 E, bei  $50^{\circ}$  1.61 E, hat, liegt bei  $-46^{\circ}$ . Wir sind dabei, noch höher viscosc Schmieröle von genau bekannter chemischer Konstitution aufzubauen.

Unter den Sekundärprodukten unserer Synthese sind weiter die Fettsäuren von Bedeutung, die sich durch Oxydation unserer synthetischen Paraffine mit Luft herstellen lassen. Durch die Auswahl geeigneter Fraktionen und geeigneter Oxydationsverfahren gelingt es, Fettsäuren von richtigem Schmelzpunkt zu gewinnen. Die beste Herstellungsweise und die Fabrikation von Seifen aus solchen Fettsäuren ist von anderer Seite in einer besonderen Versuchsfabrik ausgearbeitet worden. Schöner als die Oxydation des Paraffins zu Fettsäuren wäre deren Synthese durch Anlagerung von Kohlendioxyd an die Paraffinkohlenwasserstoffe, die bisher nur außerordentlich schlecht gelingt, deren Vollendung aber von sehr großer Bedeutung wäre.

Ich habe schon erwähnt, daß die Synthese selbst geringe Mengen Fettsäuren liefert, und zwar sind dies zahlenmäßig etwa 0.3—0.4 Gew.-% der Kohlenwasserstoffe. Diese Fettsäuren finden sich in allen Kohlenwasserstofffraktionen verteilt, der größte, und zwar der niedermolekulare Teil im Reaktionswasser, so daß also an höheren Fettsäuren höchstens 0.1 Gew.-% gebildet werden. Es ist deshalb wenig wahrscheinlich, daß es möglich sein wird, die gewünschten Fettsäuren an Stelle der Paraffine direkt durch die Synthese zu erzeugen.

Ich werde Ihnen nun noch eine Anzahl Lichtbilder aus der Großtechnik zeigen, und zwar nach der Versuchsanlage des Instituts und dem Arbeitsschema des Treibstoffwerks Rheinpreußen eine Anzahl Bilder, die mir von Professor Martin, dem Direktor der Ruhrchemie A.-G., für den heutigen Vortrag zur Verfügung gestellt wurden, nämlich Ansichten der Anlage der Ruhrbenzin A.-G. in Oberhausen-Holten. Die Bilder stellen dar: die automatische Wassergasanlage, die Konvertierungsanlage, die Schwefelwasserstoffreinigung und die Feinreinigung. Dann sehen Sie Ansichten aus dem Kontaktofenhaus und Türme für die Kondensation der Produkte, eine Aktiv-Kohle-Anlage und eine Crackanlage.

Wenn ich an dieser Stelle noch einmal meiner Mitarbeiter dankbar gedenke, nämlich der HHrn. Tropsch, Koch, Meyer, Pichler, Roelen u. a., so möchte ich aber auch nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß dem Generalsachverständigen für den Vierjahresplan, Hrn. Keppler, das Verdienst gebührt, für die Überführung unseres Kogasin-Verfahrens in den Großbetrieb sich eingesetzt zu haben, die dann unter Leitung des Direktors der Ruhrchemie A.-G., Hrn. Prof. Martin, in kurzer Zeit vor sich gegangen ist.