

59. Franz Fischer und Helmut Pichler: Über die Synthese von Paraffin aus Kohlenoxyd und Wasserstoff*).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr**).]
(Eingegangen am 14. Januar 1939.)

Bei der katalytischen Hydrierung von Kohlenoxyd entstehen bekanntlich bei Atmosphärendruck nach F. Fischer und H. Tropsch vornehmlich flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe (Benzinsynthese)¹⁾. Es können Kobalt-, Nickel- oder Eisenkatalysatoren Verwendung finden. Diese werden auf Grund der Arbeiten des Mülheimer Kohlenforschungsinstituts in höchst-aktiver Form im allgemeinen durch Fällung (unter Zusatz gewisser aktivierend wirkender Stoffe) und nachfolgende Reduktion erhalten. Die Arbeitstemperaturen liegen unter Verwendung von Kobalt und Nickel bei 180—200⁰ und von Eisen bei 230—250⁰. Ein wesentliches Überschreiten dieser Temperaturen führt zur Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe, vor allem von Methan, und auch von Kohlenstoff.

Bringt man Kohlenoxyd und Wasserstoff an Katalysatoren zur Umsetzung, welche den Hydrierungsvorgang weniger begünstigen, beispielsweise an oxydischen Kontakten wie Zinkoxyd, Chromoxyd, Manganoxyd u. a. m., dann kommt eine Umsetzung erst bei höheren Temperaturen, meist oberhalb 300⁰ und bei hohen Drucken, meist oberhalb 100 at zustande. Als Reaktionsprodukte treten hier sauerstoffhaltige Verbindungen, insbesondere der Methylalkohol (I.-G. Farbenindustrie A.-G.²⁾ oder das Synthol (Franz Fischer und H. Tropsch³⁾) auf. Die Gefahr einer Bildung von Kohlenstoff oder auch von Methan liegt bei diesen Katalysatoren erst bei wesentlich höheren Temperaturen.

Bei Untersuchung der Wirkungsweise von Edelmetallen als Katalysatoren der Kohlenoxydhydrierung wurde von Franz Fischer und Mitarbeitern⁴⁾ gefunden, daß vor allem das Ruthenium schon bei 200⁰ und 1 Atm. Druck eine Bildung von Kohlenwasserstoffen ermöglicht, wenn auch unter diesen Bedingungen die Ausbeuten klein sind und die Aktivität der Kontakte nach wenigen Stunden abfällt. Wir haben aber gezeigt⁵⁾, daß die je cbm CO-H₂-Gemisch erzielbaren Ausbeuten, wie auch die Lebensdauer des Rutheniumkontaktes mit steigendem Arbeitsdruck ansteigen. Bei 190—200⁰ und 100 Atm. Druck übertrifft Ruthenium bezüglich seiner Leistung alle bisher bekannten Hydrierungskatalysatoren. Man erhält je cbm angewandten CO-H₂-Gemisches

*) Der Inhalt der vorliegenden Arbeit wurde von uns auf den Namen der Studien- und Verwertungsgesellschaft am 31. Juli 1936 zum Patent angemeldet. Da mittlerweile in einer Reihe von Auslandsstaaten die dieser Anmeldung entsprechenden Patente erteilt und im Wortlaut bekanntgemacht wurden, besteht kein Grund mehr zu einer weiteren Zurückhaltung der Veröffentlichung (vergl. z. B. Franz. Pat. Nr. 828893).

***) Auszug aus einem Vortrag, gehalten von H. Pichler am 18. Januar 1939 anlässlich einer Vortragsitzung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr (s. auch ausführliche Darstellung: Brennstoff-Chem. **20**, 41 [1939]).

¹⁾ Franz Fischer, B. **71**, 56 [1938].

²⁾ s. z. B. Jürgen Schmidt, Das Kohlenoxyd, Akad. Verlagsges. Leipzig 1935, S. 91 ff.

³⁾ Franz Fischer u. H. Tropsch, Brennstoff-Chem. **4**, 276 [1923].

⁴⁾ Franz Fischer, H. Tropsch u. P. Dilthey, Brennstoff-Chem. **6**, 265 [1925] und Franz Fischer, Th. Bahr u. A. Meusel, Brennstoff-Chem. **16**, 466 [1935].

⁵⁾ Helmut Pichler, Brennstoff-Chem. **19**, 226 [1938].

in einer Arbeitsstufe 150—160 g flüssige und feste Paraffinkohlenwasserstoffe. Diese Ausbeuten bleiben bei konstant gehaltener Arbeitstemperatur ohne eine Regenerierung des Kontaktes mehr als ein halbes Jahr absolut konstant. Zwei Drittel der Ausbeute bestehen aus ölfreiem und in rohem Zustand schneeweißem, festem Paraffin, das erst bei 118—119° klar schmilzt. Durch Behandlung des Rohparaffins mit Lösungsmitteln haben wir früher unbekannte höchstmolekulare Paraffine isoliert mit Schmelzpunkten bis zu 132°. Diese Paraffine enthalten 200—600 und noch mehr Kohlenstoffatome im Molekül. Die Beziehung zwischen den C-Zahlen sämtlicher erhaltenen Paraffine und ihren mittleren Schmelzpunkten ergibt eine stetige Kurve, die etwa gegen 135° konvergiert.

Für den Verlauf der Umsetzungen zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff sind, abgesehen von der Art der verwendeten Katalysatoren, Temperatur und Druck von ausschlaggebender Bedeutung. Unter Beschränkung auf die Synthese von Kohlenwasserstoffen kann bezüglich der Temperatur ganz allgemein gesagt werden, daß die Ausbeuten an höheren Paraffinkohlenwasserstoffen am besten bei möglichst niedrigen Temperaturen sind, wobei die untere Temperaturgrenze durch die Höhe des Umsatzes, die von der Aktivität des Katalysators abhängt, bestimmt wird. Kobalt- und Nickelkatalysatoren arbeiten bei 180—200° schon bei 1 Atm. Druck befriedigend (Benzinsynthese), während bei Ruthenium dies erst bei hohen Drucken der Fall ist.

Im folgenden wird gezeigt, daß auch bei Verwendung von Kobalt-Katalysatoren leicht erhöhter Arbeitsdruck eine sehr bemerkenswerte Veränderung des Reaktionsablaufes bringt. Arbeitet man nämlich bei einem Druck von rd. 5—20 Atm., dann erhält man festes Paraffin als ein Hauptreaktionsprodukt und die Höhe der Ausbeuten an festen + flüssigen Kohlenwasserstoffen wie auch die Lebensdauer der Kontakte erreichen ein Maximum. Überschreitet man diese Druckgrenzen wesentlich, dann tritt wieder schnelleres Abklingen der Kontaktaktivität ein. Bei 50—100 Atm. und darüber entstehen neben Paraffinkohlenwasserstoffen mit steigendem Druck in steigendem Maße sauerstoffhaltige Verbindungen, auch beginnt die Verflüchtigung des Kontaktes unter Bildung von Kobaltcarbonyl.

Bei Verwendung von Nickelkatalysatoren ist man an das Arbeiten in der Nähe des Atmosphärendruckes gebunden, da schon bei geringen Überdrucken die aktiven Zentren unter Bildung von Nickelcarbonyl abgebaut werden.

Beschreibung der Versuche.

Als besonders geeignet erwies sich ein Kobalt-Thorium-Kieselgur-Fällungskontakt (Co:ThO₂:Kieselgur = 1:0.18:1), dessen Herstellungsweise im Rahmen der Benzinsynthese bereits veröffentlicht wurde⁶⁾.

Der getrocknete und gekörnte Kontakt wurde in einem senkrecht oder schräg stehenden Stahlrohr, das bei den Laboratoriumsversuchen in einem Aluminiumblockofen ruhte⁵⁾, zunächst bei 360° mit Wasserstoff reduziert und dann mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch im Verhältnis 1:2 bei etwa 180° in Betrieb genommen. Das Synthesegas befand sich in Stahlflaschen und konnte mit Hilfe geeigneter Reduzierventile bei beliebigen Drucken sowie mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit entnommen werden.

⁶⁾ Franz Fischer u. Herbert Koch, *Brennstoff-Chem.* **13**, 61 [1932].

Die Kontraktion der Gase bei der Reaktion und damit die Höhe des Umsatzes wurde ständig überwacht durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes vor und nach der Umsetzung (das Anfangsgas enthielt rd. 8% Stickstoff, das Endgas z. B. infolge 75-proz. Kontraktion 32% Stickstoff). Der Gasdurchsatz betrug 1 l je g Kobalt und Stunde. Zu Anfang sättigte sich der Kontakt mit dem sich bildenden Paraffin. Dieser Vorgang benötigte einige Tage. Nach seiner Beendigung konnte mit der Bestimmung der Ausbeuten begonnen werden.

Die Tafel bringt Versuche bei 0—150 atü Arbeitsdruck. Die Ausbeuten sind bezogen auf 1 cbm sog. Idealgas, d. h. ein von inerten freies CO-H₂-Gemisch im Verhältnis 1:2 von 0° und 760 mm Druck, und zwar auf angewandtes, nicht auf verbrauchtes Gas, sowie auf das Arbeiten in einer

Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen bei verschiedenen Drucken
im Durchschnitt von 4 Betriebswochen.

Druck atü	Gesamtausbeute an festen und flüssigen K.-W. g/cbm	Ölfreies Paraffin g/cbm	Öl über 200° g/cbm	Benzin unter 200° g/cbm	gasf. K.-W. incl. Gasol g/cbm
0	117	10	38	69	38
1,5	131	15	43	73	50
5	150	60	51	39	33
15	145	70	36	39	33
50	138	54	37	47	21
150	104	27	34	43	31

Arbeitsstufe ohne Zwischenschaltung einer Wiederbelebung des Kontaktes. Die Versuche zeigen, daß die Ausbeuten an ölfreiem (nach der Butanon-Methode bestimmtem⁷⁾ Paraffin von 10 g je cbm Atmosphärendruck auf 70 g bei 15 at ansteigen. Bei Erhöhung des Druckes auf 50 und besonders auf 150 Atm. nehmen die Ausbeuten wieder ab. Die Ausbeuten an über 200° siedendem Öl sind im Gesamtbereich der in der Tafel zusammengestellten Versuche mengenmäßig nicht sehr verschieden. Die Ausbeuten an unter 200° siedendem Benzin wie auch an gasförmigen Kohlenwasserstoffen (einschl. Gasol) fallen im Bereich von 1—15 Atm. mit steigendem Arbeitsdruck. Die Gesamtausbeuten an festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen sind bei 5—15 Atm. mit etwa 150 g je cbm um 28% größer als bei Atmosphärendruck.

Besonders charakteristisch ist die Wirkung des Druckes auch auf die Lebensdauer des Kontaktes. Bekanntlich kann dem allmählichen Absinken seiner Aktivität und damit verbunden der Ausbeuten an flüssigen und festen Reaktionsprodukten zunächst durch allmähliches Steigern der Temperatur begegnet werden, dieses Absinken kann jedoch nicht verhindert werden, da mit steigender Arbeitstemperatur die Tendenz zur Bildung leicht flüchtiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe wächst. Bei Atmosphärendruck fiel während vier Betriebswochen die Ausbeute an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen von 120—130 g auf 100 g je cbm CO-H₂-Gemisch. Bei 1,5 atü waren die Ausbeuten besser. Bei den bei 5 und 15 Atm. ausgeführten Ver-

⁷⁾ Holde, Kohlenwasserstofföle u. Fette, 7. Auflage, S. 172 [1933].

suchen war das Verhalten der Kontakte grundsätzlich anders. Noch nach mehr als einem halben Jahr betrug die Ausbeuten (ohne jede Regeneration des Kontaktes) in einer Arbeitsstufe 100—110 g je cbm. Bei 50 Atm. sanken die Ausbeuten wieder schneller und bei 150 Atm. ließ die Aktivität des Kontaktes außerordentlich schnell nach. Schon in der zweiten Betriebswoche fielen hier die Ausbeuten unter 100 g je cbm Gas.

Über die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte.

Das bei Zimmertemperatur sich abscheidende Gesamtreaktionsprodukt besteht im Druckbereich der Paraffinsynthese aus einer festen, schneeweißen Masse, die sich auch nach langem Lagern nicht verfärbt. Unter den optimalen Bedingungen sind rd. 50% der gesamten festen und flüssigen Produkte ölfreies Paraffin. Das ölhaltige Rohprodukt erweicht bei etwa 60° und schmilzt je nach den Versuchsbedingungen bei 90—100° klar. Das entöltete Produkt beginnt bei etwa 80° zu schmelzen, während die letzten festen Anteile in der Schmelze bei 100—115° verschwinden. Durch stufenweise Extraktion beim Siedepunkt verschieden hochsiedender Lösungsmittel lassen sich wesentlich höher schmelzende Anteile mit Schmelzpunkten bis etwa 130° isolieren.

Die Elementaranalyse der oberhalb 300° siedenden Anteile des Gesamtproduktes ergab bei den bei 5—20 at durchgeführten Versuchen 85.1—85.2% Kohlenstoff und 14.7—14.9% Wasserstoff.

Die neben dem festen Paraffin anfallenden flüssigen Kohlenwasserstoffe sind in rohem Zustand wasserklar und verteilen sich gleichmäßig über den zwischen 30 und 300° liegenden Siedebereich. Es sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, welche im Gegensatz zu den flüssigen Reaktionsprodukten der Normaldrucksynthese nur wenig ungesättigte Anteile enthalten. Elementaranalysen der flüssigen Gesamtreaktionsprodukte ergaben 84.6—84.8% Kohlenstoff und 15.2—15.4% Wasserstoff.

Zusammenfassung.

Es wurde gefunden, daß zwischen dem Druck-Temperatur-Gebiet, in welchem die bekannte Normaldruck- oder Benzinsynthese verläuft und demjenigen, welches bei der Hochdruck- oder Methanol- bzw. Syntholsynthese Verwendung findet, ein Druck-Temperatur-Gebiet liegt, in welchem sich das Verhalten von Kobaltkatalysatoren bezüglich der Art der Reaktionslenkung, ihrer Lebensdauer und der Höhe der Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen grundlegend von dem bisher Bekannten unterscheidet. Wir haben dieser neuen Synthese, bei welcher festes Paraffin als ein Haupterzeugnis entsteht, daher den Namen Mitteldrucksynthese gegeben.

Das roh anfallende Paraffin zeichnet sich durch einen hohen Reinheitsgrad aus. Es wird u. a. infolge der Anwesenheit besonders hochschmelzender Anteile für viele Zwecke großes Interesse erlangen. Im übrigen stellt es das Ausgangsprodukt für die Herstellung künstlicher Seifen und in Zukunft vielleicht auch von Fetten dar.

Bei der experimentellen Ausarbeitung der Versuche war besonders Hr. W. Dienst behilflich, wofür ihm bestens gedankt sei.