

(1951) vor. Aussichtsreich sind auch die Bemühungen, zu technisch wertvollen Produkten durch Sintern von Pulverpreßlingen zu gelangen, die aus einem Gemisch von Metall- und Metalloxyd-Pulvern bestehen (M. Hauser und F. Held<sup>35)</sup>, 1948). Eine Kombination von Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind die als Sinter-Aluminium-Pulver („SAP“) bezeichneten, durch ihre hohe

<sup>35)</sup> M. Hauser u. F. Held, Internationale Pulvermetallurgische Tagung (IPT) [Graz] 1948, Ref. 49.

Warmfestigkeit ausgezeichneten Werkstoffe (R. Irrmann<sup>36)</sup> 1950).

Die von der industriellen Hartmetall-Herstellung angeregten systematischen wissenschaftlichen Untersuchungen über die Carbide, Silicide und Boride, vor allem der Übergangselemente des periodischen Systems, sind bereits in dem vorangehenden Bericht von R. Kieffer behandelt worden.

Eingegangen am 19. Oktober 1951

[A 393]

<sup>36)</sup> R. Irrmann, Leichtmetalle 3 [1950], Heft 1/2.

## Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasser

Von Dr. H. KÖLBEL und Dr. FR. ENGELHARDT\*)

Rheinpreußen A.-G. für Bergbau und Chemie, Homberg/Niederrhein

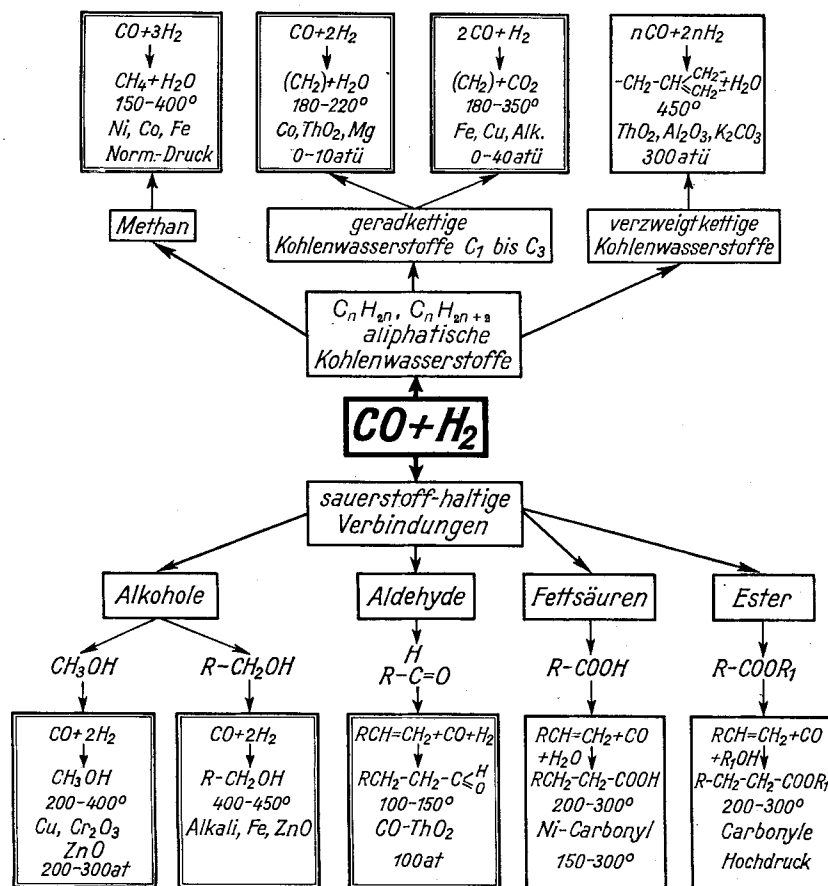
Kohlenoxyd und Wasser lassen sich an Katalysatoren der 8. Gruppe des periodischen Systems sowohl bei Normaldruck als auch bei Überdruck und Temperaturen zwischen 210 – 260° C in einer Stufe mit einem Umsatz von über 90% zu Paraffinkohlenwasserstoffen und sauerstoff-haltigen Verbindungen umsetzen.

Das große Reich der Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff erschließt uns die Natur aus Wasser und Kohlendioxyd. Zwar gelang es, die für diesen Prozeß erforderlichen Energiequellen nachzuahmen, doch sind die Hoffnungen auf eine technische Verwirklichung der Assimilation vorläufig noch sehr gering. Allerdings hat die Entwicklung der Kohlenoxyd-Chemie in der ersten Jahrhunderthälfte gezeigt, daß auf dem Wege zu diesem

Ziel eine beachtenswerte Strecke zurückgelegt ist. Man beschränkte sich zunächst auf das sauerstoff-ärmere Oxyd des Kohlenstoffs, das Kohlenoxyd und auf einen Elementarbestandteil des Wassers, den Wasserstoff. Aus ihnen können heute technisch schon eine große Anzahl von Naturprodukten synthetisch hergestellt werden, wie in Bild 1 dargestellt ist. Es wurde nur eine kleine Auswahl unter den zur Verfügung stehenden Verfahren wiedergegeben, die bisher von Kohlenoxyd zu der gesamten

homologen Reihe der Paraffinkohlenwasserstoffe und zu den Hauptgruppen der sauerstoff-haltigen Verbindungen führen. Die Marksteine auf diesem Wege tragen die Namen Sabatier, B. A. S. F., Fischer, Tropsch, Reppe, Roelen und viele andere. Auch das Kohlendioxyd selbst ist später mit Hilfe von Wasserstoff zunächst in gasförmige Kohlenwasserstoffe übergeführt worden – es sei erinnert an die Arbeiten von Fischer, Koch, Küster<sup>1)</sup> und anderen –, und sogar flüssige und feste Kohlenwasserstoffe konnte der eine von uns (K.) mit Ackermann<sup>2)</sup> in hinreichender Ausbeute auf diesem Wege erhalten. Der andere Ausgangsstoff der Assimilation, das Wasser, ist nicht in diesem Umfang als solches für technische Prozesse der Kohlenoxydchemie herangezogen worden. Mit der vorliegenden Arbeit möchten wir die Kenntnis der Reaktionen des Wassers und des Kohlenoxyds um einen kleinen Beitrag erweitern, nachdem es uns gelungen ist, beide Stoffe in einer Stufe und mit hoher Ausbeute zu Kohlenwasserstoffen und sauerstoff-haltigen Verbindungen umzusetzen.

Die Umsetzung von Wasser mit Kohlenoxyd verläuft verhältnismäßig glatt und einfach und führt zu praktisch vollständigem Umsatz.



[A 404.1]

Bild 1  
Verfahren zur Kohlenoxyd-Hydrierung

\*) Auszug aus einem Vortrag auf der Tagung der GDCh, Köln 28. 9. 1951.

<sup>1)</sup> H. Koch u. H. Küster, Brennstoff-Chem. 14, 245 [1933]; F. Fischer u. H. Pichler, ebenda 14, 316 [1933]; H. Küster, ebenda 17, 203, 221 [1936].

<sup>2)</sup> H. Köbel u. P. Ackermann, Dtsch. Patentanm. St. 109 IVd/120 [1949].

## Apparatur

Die von uns benutzte Apparatur ist in Bild 2 dargestellt. Das Kohlenoxyd wird über eine Gasuhr einem Kompressor zugeführt und gelangt über den Druckpuffer, einen dreistufigen Druckminderer und einen Strömungsmesser in den Wasserverdampfer.

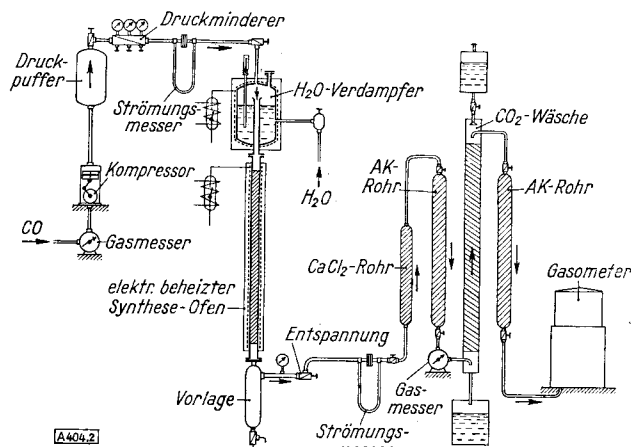


Bild 2  
Schema der Versuchsanordnung

Diesem Verdampfer können mit Hilfe einer Druckpumpe dosierte Wassermengen zugeführt werden. Die hier zu verdampfende Wassermenge wird entsprechend dem gewünschten Partialdruck des Wassers durch die Temperatur des Verdampfers geregelt unter Berücksichtigung des angewandten Kohlenoxyd-Druckes. Nachdem sich das Kohlenoxyd in dem Verdampfer so mit einer bestimmten Wassermenge beladen hat, tritt es in ein elektrisch beheiztes Reaktionsrohr ein, in dem sich der gekörnte Kontakt befindet. In der Vorlage kondensieren die flüssigen Produkte. Das entspannte Endgas geht über einen Strömungsmesser, zur Bestimmung der nicht umgesetzten Wassermenge durch ein  $\text{CaCl}_2$ -Rohr, dann durch 2 Aktivkohlerohre (AK-Rohre) zur Absorption der Gasol-Kohlenwasserstoffe und eine Gasuhr in den Endgasometer. Zwischen beide Aktivkohlerohre ist eine kontinuierlich arbeitende  $\text{CO}_2$ -Laugenwäsche geschaltet.

Unsere Ergebnisse sowie der Bereich der Betriebsbedingungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben, die im einzelnen später zu besprechen sind. Es sei jedoch vermerkt, daß in dieser Veröffentlichung aus praktischen Gründen nur die Ergebnisse mitgeteilt sind, die an einem bestimmten Kontakttypus erhalten wurden. Andere von uns untersuchte Kontakttypen zeigten ein teilweise recht unterschiedliches Verhalten.

Die hier an fest angeordneten Kontakten gezeigte Synthese ist wahrscheinlich auch in der von uns in früheren Arbeiten<sup>3)</sup> beschriebenen Flüssigphase mit in Öl suspendierten Kontakten oder vielleicht auch im Fließbett-Verfahren mit im Schwebezustand befindlichen, fein verteiltem Katalysator möglich.

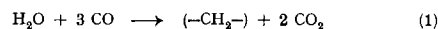
Temperatur:	150—400° C, vorzugsweise 210—260° C
Druck:	Normaldruck und Überdruck
Raumgeschwindigkeit:	bis 1000 und höher
Verhältnis $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf: $\text{CO}$ :	kleiner als 0,5
Katalysatoren:	Fe, Co, Ni und andere
$\text{H}_2\text{O}$ -Umsatz:	über 90%
$\text{CO}$ -Umsatz:	über 90%
$\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Verbr.-Verhältnis:	1:3 bis 1:2
Ausbeute:	bisher bis zu 216 g KW + sauerstoffhaltige Verb. je cbm $\text{CO}$ angewandt
Zusammensetzung d. Prodd.:	Paraffin-KW, Methan bis Hartparaffine bis 60% Olefine im Gesamtprodukt bis 40% sauerstoffhaltige Verb.

Tabelle 1  
Betriebsbedingungen und Ergebnisse

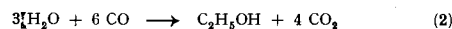
<sup>3)</sup> H. Kölbel u. P. Ackermann, „Hydrogenation of Carbon Monoxide in Liquid Phase“. Vorgetr. auf dem 3. Welt-Erdöl-Kongress in Den Haag, 28. 5.—9. 6. 1951. in: Proc. Third World Petroleum Congress, The Hague 1951, E. B. Brill, Leyden 1951.

## Das Verhältnis von Wasserdampf zu Kohlenoxyd

Maßgeblich für den Erfolg unserer Synthese war die Erkenntnis, daß das Verhältnis von Wasser zu Kohlenoxyd an ganz bestimmte, verhältnismäßig enge Grenzen gebunden ist. Für die Bildung von Kohlenwasserstoffen fordert die Reaktionsgleichung:



daß auf 1 Teil Wasser 3 Teile Kohlenoxyd kommen müssen. Für die Bildung von Alkohol, z. B. Äthylalkohol, nach:



ist ein Wasser/Kohlenoxyd-Verhältnis von 1,5:3 notwendig. Es nähert sich bei zunehmender Kettenlänge dem für maximale Kohlenwasserstoffbildung notwendigen Verhältnis von 1:3, wie aus Bild 3 zu ersehen ist. Hierin ist die

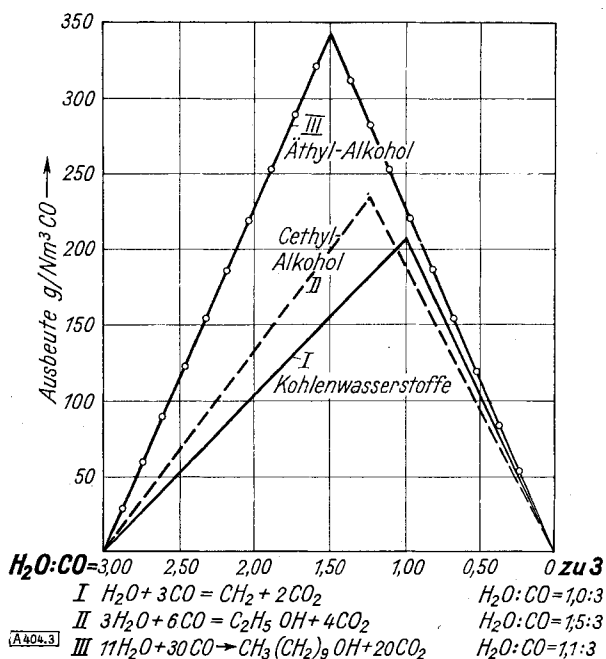


Bild 3  
Abhängigkeit der theoretischen Ausbeute vom  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Verhältnis

theoretische Ausbeute an Kohlenwasserstoffen und Alkoholen in Abhängigkeit vom Wasser/Kohlenoxyd-Verhältnis aufgetragen. Die maximale Ausbeute an Kohlenwasserstoffen mit 208 g/Nm³  $\text{CO}$  liegt entsprechend der aufgeführten Gleichung bei einem  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Verhältnis von 1:3.

Mit steigender Abweichung von diesem Verhältnis, sowohl in Richtung des Wassers als auch in Richtung Kohlenoxyd, fällt die maximale Kohlenwasserstoff-Ausbeute ab. Grundsätzlich das gleiche gilt für die Alkohol-Synthese. Für die Bildung von Äthylalkohol nach Gleichung II ist ein Verhältnis von 1,5 Wasser auf 3 Kohlenoxyd optimal. Für Cethylalkohol (Gleichung III) nähert sich das Verhältnis mit 1,1:3 dem für Kohlenwasserstoff-Bildung günstigsten Wert.

Betrachtet man also das günstigste Wasser/Kohlenoxyd-Verhältnis nach dem Gesichtspunkt der maximalen Ausbeute, so muß es bei 1,5 bis unter 1 Teil Wasser je 3 Teile Kohlenoxyd liegen.

Unsere Untersuchungen haben überraschenderweise gezeigt, daß die Katalysatoren nur dann störungsfrei arbeiten, wenn dieses durch die Bruttogleichungen gegebene  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Verhältnis auch annähernd eingehalten wird und kein wesentlicher Überschuß eines Reaktionspartners vorhanden ist. Ein wesentlicher Überschuß an Kohlenoxyd

führt im allgemeinen zur C-Abscheidung und damit zur Lähmung des Kontaktes; zu großer Wasserüberschuß bewirkt eine oxydative Kontaktzerstörung.

In Bild 4 haben wir den Einfluß des Wassergehaltes im Gasgemisch hinsichtlich seiner Oxydationswirkung auf den Kontakt dargestellt. Wir haben den Reduktionsgrad

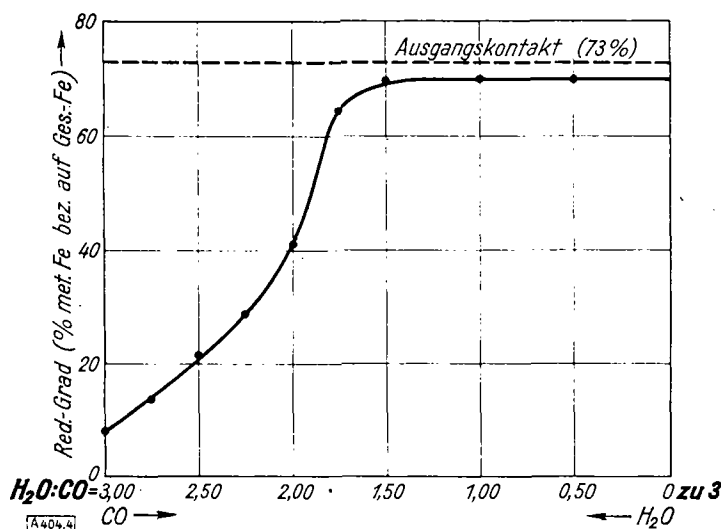


Bild 4  
Reduktionsgrad eines Fe-Kontaktes in Abhängigkeit vom  $H_2O/CO$ -Verhältnis

eines Fe-Trägerkontaktes – d. h. sein Gehalt an metallischem Eisen, bezogen auf das Gesamt-Eisen – jeweils nach einer 70stündigen Betriebsperiode in Abhängigkeit vom  $H_2O/CO$ -Verhältnis aufgetragen. Der Reduktionsgrad fällt bei einem  $H_2O/CO$ -Verhältnis von 3:3 von ursprünglich 73 auf 8% ab. Sogar bei einem Verhältnis 1,75:3 ist nach 70 h noch eine merkliche Oxydation festzustellen; der Reduktionsgrad ist auf 64% abgesunken. Erst bei 1,5 Teilen Wasser auf 3 Teile Kohlenoxyd tritt keine merkliche Veränderung des Kontaktes mehr ein. Vom Katalysator her gesehen, liegt also auch hier das optimale Wasser-/Kohlenoxyd-Verhältnis zwischen 1,5 bis unter 1 Teil Wasser auf 3 Teile Kohlenoxyd.

Hieraus ergibt sich die ursächlich zusammenhängende Tatsache, daß einerseits maximale Ausbeuten nur mit einem Gas zu erzielen sind, das der Reaktionsgleichung entspricht, und daß andererseits nur unter diesen Bedingungen vom Katalysator ein Optimum an Leistung und Lebensdauer erwartet werden kann.

### Raumgeschwindigkeit und Druck

Als wesentliches Merkmal für die Leistungsfähigkeit eines Katalysators gilt die in der Zeiteinheit umgesetzte Gasmenge oder die Raumgeschwindigkeit. Begrenzt wird sie durch die Geschwindigkeit der am Katalysator ablaufenden Reaktionen und von der zum vollständigen Ablauf der Reaktionen notwendigen Aufenthaltsdauer der reagierenden Gase am Kontakt. Nun steigt bekanntlich im strömenden System bei gegebenem Volumen die mittlere Aufenthaltsdauer eines Gases proportional dem Druck an, und es erhebt sich die Frage, ob bei der Reaktion von Wasserdampf mit Kohlenoxyd die Raumgeschwindigkeit mit steigendem Druck entsprechend erhöht werden kann.

Zur Prüfung dieser Frage haben wir bei verschiedenen Drucken die Raumgeschwindigkeit so weit erhöht, daß der CO-Umsatz noch 90% betrug. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Bild 5 dargestellt. Sie zeigen für die auf der

Abszisse eingetragenen Drucke die auf der Ordinate aufgeführte maximale Raumgeschwindigkeit, bei welcher noch ein CO-Umsatz von 90% möglich war.

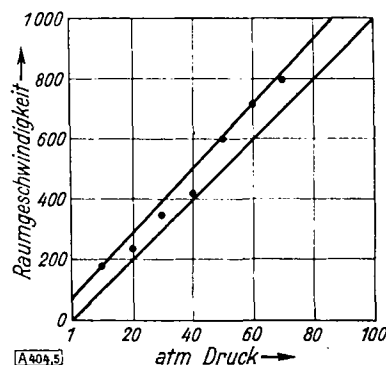


Bild 5  
Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit vom Druck

Hier zeigt sich nun eine fast gesetzmäßige Abhängigkeit zwischen Druck und Raumgeschwindigkeit. Bei einem CO-Umsatz von 90% beträgt die maximale Raumgeschwindigkeit etwa das 9–12fache des angewandten Druckes (in Atmosphären ausgedrückt). Wir haben dieses Gebiet durch ein von zwei Geraden begrenztes Band gekennzeichnet. Innerhalb dieses Bandes liegen für den hier benutzten Katalysator die optimalen Werte. Nach früheren Erfahrungen bei der Fischer-Tropsch-Synthese war diese Druckabhängigkeit nicht ohne weiteres zu erwarten.

Der Betriebsdruck beeinflusst gleichfalls Ausbeute und Zusammensetzung der Produkte. Wir haben in diesem Zusammenhang den Druckbereich von 10–100 atü untersucht (Tabelle 2).

Der CO-Umsatz wird bei gleichbleibender Temperatur und Raumgeschwindigkeit vom Druck offenbar nicht beeinflusst. Trotzdem steigt die Ausbeute an Gesamtprodukten von 163 g bis auf 216 g je  $Nm^3$  CO an. Die Ursache liegt in der zunehmenden Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen, insbes. zwischen 30 und 100 atü. So steigt der Sauerstoff-Gehalt der Produkte in diesem Bereich von 1

atü	CO-Umsatz %	Ausb. g/ $Nm^3$ CO	$d_{20}^4$	Elementaranalyse			Gew.-% Alkohol	Säurezahl KOH/g
				% C	% H	% O		
0	94,0	163,2	0,747	85,5	14,40	0,10	0,1	0,7
10	93,5	168,5	0,744	85,44	13,84	0,72	0,4	3,0
30	92,5	175,5	0,747	85,15	13,81	1,04	3,0	5,3
50	92,6	174,0	0,762	84,84	14,16	1,00	5,2	7,2
70	96,0	195,0	0,775	83,61	13,36	3,03	12,1	10,8
100	91,5	216,0	0,768	79,90	13,00	7,10	29,5	30,5

Tabelle 2  
Einfluß des Druckes auf Ausbeute und Zusammensetzung der Produkte

bis auf 7,1%, entsprechend einem Alkohol-Gehalt von 3 bis nahezu 30%. Auch die Säurezahl steigt von 5,3 bis auf 30,5. Der Olefin-Gehalt lag bei diesen Versuchen zwischen 39 und 56 Vol.-%.

### Einfluß der Temperatur

Der günstigste Temperaturbereich der Synthese wird bestimmt durch die Aktivität des Katalysators, d. h. die Temperatur muß einerseits so hoch sein, daß die gewünschte Reaktion mit genügender Geschwindigkeit verläuft, andererseits darf sie nicht so hoch sein, daß unerwünschte Nebenreaktionen wie Methanbildung und Kohlenstoffabscheidung in den Vordergrund treten.

Wir haben den Einfluß der Temperatur an einem Fe-Träger-Kontakt untersucht. Ein frisch reduzierter Kontakt wurde jeweils 150 h im Abstand von je 10° C im Temperaturbereich von 200–300°C mit einem Wasserdampf-Kohlenoxyd-Gemisch bei Normaldruck betrieben. In Bild 6 sind die Durchschnittswerte für den CO-Umsatz, die Ausbeute an Gesamtkohlenwasserstoffen sowie die Methan-Bildung in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

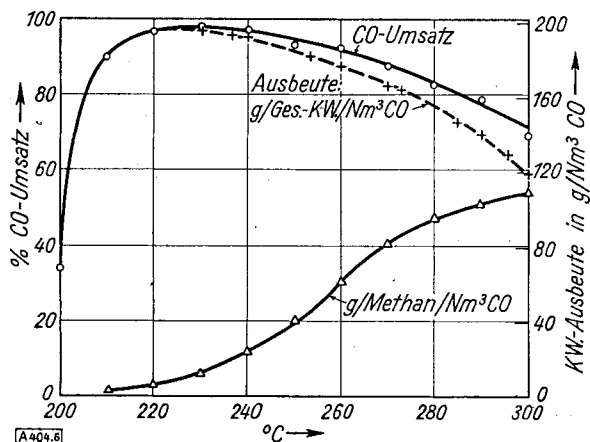


Bild 6  
Einfluß der Temperatur auf Umsatz und CH<sub>4</sub>-Bildung

Beim vorliegenden Katalysator erfolgte bei 200°C im wesentlichen nur die Wassergasreaktion. Jedoch steigt schon bei 210°C der CO-Umsatz auf etwa 90%, entsprechend einer Kohlenwasserstoff-Ausbeute von 185 g/Nm<sup>3</sup> CO bei einer Methan-Bildung von 4 g, das sind etwa 3% der gebildeten Gesamtkohlenwasserstoffe. Bei 230°C beträgt die Kohlenwasserstoff-Ausbeute 200 g oder 96% der Theorie, die Methan-Bildung 12 g bzw. 6.4% der Gesamtkohlenwasserstoffe. Bis etwa 250°C hält sich der durchschnittliche CO-Umsatz zwischen 93 und 97%, um dann mit steigender Temperatur langsam abzusinken. Zwar werden bei diesen hohen Temperaturen im Anfang der 150stünd. Betriebsperiode noch vollständige Kohlenoxyd-Umsätze erzielt, jedoch erlahmt der Kontakt allmählich. Die Bildung von Methan beginnt ab 240°C stärker anzusteigen. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen geht von dieser Temperatur an auch nicht mehr parallel zum CO-Umsatz, weil für die nun auftretende Bildung des wasserstoff-reichen Methans mehr Wasser verbraucht wird, als im Eingangsgas zur Verfügung steht, dessen H<sub>2</sub>O/CO-Verhältnis ja auf die Bildung von CH<sub>2</sub>-Polymeren abgestellt ist. Mit steigender Temperatur nimmt die Bildung von Methan immer mehr zu. Oberhalb 300°C wird praktisch nur noch Methan gebildet.

### Ausgangsgase

Für unsere Synthese können grundsätzlich alle Gase verwendet werden, die Kohlenoxyd enthalten. Ihnen wird dann nach Maßgabe der erörterten Gesichtspunkte eine entsprechende Menge Wasserdampf zugesetzt. Voraussetzung ist, daß die Gase frei von Kontaktgiften sind. Die Anwesenheit von Wasserstoff stört natürlich nicht, jedoch wird der neue Prozeß ökonomisch dann am besten ausgenutzt, wenn man von wasserstoff-armen Gasen ausgeht.

Wiewohl wir die überwiegende Zahl unserer Versuche mit praktisch reinem Kohlenoxyd durchgeführt haben, interessierte uns auch die Frage, wie sich die billigsten kohlenoxyd-haltigen technischen Gase, wie beispielsweise Generatorgas oder Gichtgas, bei unserer Synthese verhalten

würden. Diese Gase enthalten im Durchschnitt nur etwa 25–30% Kohlenoxyd neben 55–60% Stickstoff. Es war zu befürchten, daß dieser hohe Gehalt an Inertenballast durch zu starke Herabsetzung des Kohlenoxyd-Partialdruckes stören würde. Diese Befürchtung traf jedoch nicht zu.

In Tabelle 3 ist das Ergebnis eines Versuchs mit einem Gas, welches neben 70% Stickstoff nur 29% Kohlenoxyd enthielt, dargestellt. Der CO-Umsatz betrug 97% und unterschied sich somit nicht von dem Umsatz, den wir bei praktisch reinem Kohlenoxyd erzielten. Wie aus den aufgeführten Anfangs- und Endgasanalysen, die den Durchschnitt über eine Betriebszeit von 240 h zeigen, zu erkennen ist, findet eine so weitgehende Aufarbeitung des Kohlenoxyds statt, daß nur noch 1% im Endgas enthalten ist. Die diesem Umsatz entsprechende Ausbeute beträgt etwa 195 g Gesamtkohlenwasserstoffe je Nm<sup>3</sup> CO.

	CO <sub>2</sub>	SKW	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	KW	C-Zahl	N <sub>2</sub>
Ausgangsgas	0,0	0,0	0,0	29,0	1,0	0,0	—	70,0
Endgas	17,45	0,7	0,0	1,07	2,4	1,5	1,35	76,88

CO-Umsatz: 97,0% → 195 g KW/Nm<sup>3</sup> CO

Fe-Träger-Kontakt, gefäلت und reduziert

235° C, 10 atü, RG 100–200

H<sub>2</sub>O/CO = 1:3. Durchschnitt über 240 h

Tabelle 3

Umsatz eines CO-armen Gases (29% CO) mit Wasserdampf

### Katalysatoren

Da es auch bei der Reaktion von Wasserdampf mit Kohlenoxyd darauf ankommt, das Kohlenoxyd stark genug zu aktivieren, eignen sich als Katalysatoren hierfür alle die Substanzen, die zu Kohlenoxyd eine besondere Affinität haben. Es sind dies die Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems, die infolge innerer Elektronenlücken zur Aktivierung der Reaktanten besonders befähigt sind. Unter ihnen hat sich Eisen infolge seiner stärksten Affinität zu Kohlenoxyd besonders bewährt. Aber auch Kobalt und Nickel sind in der Lage, die Synthese erfolgreich zu katalysieren, jedoch ist bei diesen Metallen die Methanbildung höher als beim Eisen.

Die grundsätzlichen Forderungen, die wir an diese Katalysatoren zu stellen haben, sind einerseits eine möglichst hohe Aktivität, d. h. Arbeiten bei möglichst niedrigen Temperaturen, andererseits eine möglichst hohe Selektivität im Sinne einer Begünstigung der erwünschten Hauptreaktion und einer Unterdrückung der unerwünschten Nebenreaktionen.

Als solche haben in unserem Falle zu gelten der Kohlenoxyd-Zerfall, die Wassergasreaktion, die Methan-Bildung sowie die Oxydation des Katalysators durch Wasserdampf. Es sind dieses die gleichen Reaktionen, die auch bei der Fischer-Tropsch-Synthese zu berücksichtigen sind.

Gegen den Kohlenoxyd-Zerfall hat sich der Einbau von Stickstoff in das Metallgitter des Katalysators bewährt, oder aber auch der Zusatz schwer reduzierbarer Oxyde, wie z. B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zusätze von Alkalisalzen drängen die Methan-Bildung zurück. Kupfer oder Silber erleichtern die Reduktion und ermöglichen die Überführung des Katalysators in einen metallischen Bindungszustand bei tiefen Temperaturen, wodurch eine unerwünschte Sinterung vermieden wird. Auch die Verwendung von Trägerstoffen wie Dolomit oder Kieselgur hat sich als vorteilhaft erwiesen, insbes. beim Arbeiten mit fest angeordneten Katalysatoren. In der flüssigen Phase mit in Öl suspendierten Kontakten würde sich die Verwendung eines Trägers erübrigen.

Für die Reduktion des Kontaktes können Wasserstoff, Kohlenoxyd oder auch Gase verwendet werden, die diese reduzierenden Medien enthalten.

Unter Einhaltung geeigneter Betriebsbedingungen, insbes. eines richtigen  $H_2O/CO$ -Verhältnisses, arbeiten unsere Katalysatoren bisher über eine Laufzeit von weit über 1000 h Kohlenoxyd zu über 90% auf, bei einer Belastung bis zu 7 l Ausgangsgas je g Fe und Stunde.

### Eigenschaften und Zusammensetzung der Syntheseprodukte

Die beim Umsatz von Wasserdampf mit Kohlenoxyd entstehenden Produkte bestehen vorwiegend aus gesättigten und ungesättigten Paraffin-Kohlenwasserstoffen, wobei der Olefinanteil je nach den vorherrschenden Versuchsbedingungen in weiten Grenzen schwanken kann. Er bewegte sich bei unseren bisherigen Versuchen zwischen 35–60%. Es werden alle Glieder der homologen Reihe vom Methan bis zum festen Paraffin gebildet.

Neben diesen Paraffin-Kohlenwasserstoffen können zu einem ganz erheblichen Anteil Alkohole gebildet werden, besonders dann, wenn man oberhalb 30 atü arbeitet. Andere sauerstoff-haltige Verbindungen, wie Aldehyde, Fettsäuren und Ester, treten im allgem. in untergeordneter Menge auf.

Die gebildeten Alkohole enthalten zum größten Teil die niedermolekularen Glieder, so nimmt der Äthylalkohol mit etwa 80% einen dominierenden Platz ein.

Wir haben in Tabelle 4 die Zusammensetzung von zwei Syntheseprodukten gegenübergestellt, die bei Normaldruck und bei 100 atü erhalten wurden. Die prozentuale Unterteilung geschah nach folgenden Gesichtspunkten:  $C_1$ - und  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe,  $C_3$ - und  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe, Fraktion 30–200°C, flüssige Produkte oberhalb 200°C, Paraffin (nach der Butanon-Methode) und Alkohole. Außerdem ist die Ausbeute der jeweiligen Fraktionen je  $Nm^3$  angewandtes Kohlenoxyd aufgeführt.

Fraktionen	0 atü, 235° C ( $d_{20}^{40} = 0.7455$ )		100 atü, 238° C ( $d_{20}^{40} = 0.7682$ )	
	Gew.-% d. Ges.-Prod.	g/ $Nm^3$ CO	Gew.-% d. Ges.-Prod.	g/ $Nm^3$ CO
$C_1 + C_2$ -KW	16,2	26,6	10,7	23,1
$C_3 + C_4$ -KW	15,2	25,0	17,6	38,0
30–200° C siedend	40,7	66,8	27,8	60,0
Öl über 200° C siedend	19,4	31,9	5,7	12,4
Paraffin(Butanon-Meth.)	8,5	12,9	8,7	18,8
Alkohole	0,0	0,0	29,5	63,7
Summe	100,0%	163,2g	100,0%	216,0 g

Tabelle 4

Zusammensetzung der Produkte. Beispiele für 0 und 100 atü

Je  $Nm^3$  Kohlenoxyd werden bei beiden Versuchen zwischen 23 und 26 g  $C_1$ - und  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe gebildet, bei 100 atü beträgt der prozentuale Anteil dieser Produkte 10,7% gegenüber 16,2% beim Normaldruck-Produkt. Die Bildung von  $C_1$ - und  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen ist bei diesen Versuchen verhältnismäßig hoch. Es ist aber inzwischen gelungen, den Anteil dieser Fraktion bis auf 5% der Gesamtprodukte herabzusetzen.

Die  $C_3$ - und  $C_4$ -Fraktion ist prozentual bei beiden Produkten etwa gleich. Der Benzinanteil 30–200°C liegt bezüglich der Ausbeute in der gleichen Größenordnung, tritt jedoch prozentual bei 100 atü gegenüber dem Normaldruck-Produkt zurück. Das über 200°C siedende Kohlenwasserstofföl ist beim Normaldruck-Versuch mit 20 Gew.-% in wesentlich größerer Menge vertreten als beim 100 atü-Versuch, wo der Anteil dieser Fraktion nur 5,7% ausmacht. Feste Paraffine entstanden bei beiden Versuchen in gleichem Maße.

Die höhere Dichte des 100 atü-Produktes deutet bereits einen wesentlichen Gehalt an sauerstoff-haltigen Verbindungen an. Es sind dies in der Hauptsache Alkohole, die 30% der Gesamtprodukte ausmachen. Beim Normaldruck-Versuch konnten wesentliche Mengen an Alkoholen im allgem. nicht nachgewiesen werden. Durch die Bildung sauerstoff-haltiger Verbindungen ist die Ausbeute bei 100 atü mit 216 g/ $Nm^3$  Kohlenoxyd bei etwa gleichem CO-Umsatz wesentlich höher als beim Normaldruck-Versuch mit 163,2 g.

Zu bemerken ist noch, daß diese Gegenüberstellung lediglich als Wiedergabe von zwei Beispielen zu werten ist. Unter anderen Versuchsbedingungen kann der Charakter der entstehenden Syntheseprodukte durchaus verschieden sein.

Was den Reaktionsmechanismus betrifft, so sind wir der Auffassung, daß unsere in früheren Arbeiten<sup>4)</sup> vertretene Vorstellung über den Ablauf von CO-Reaktionen an der Oberfläche heterogener Katalysatoren auch auf unsere Synthese angewandt werden kann. Da die Arbeiten auf diesem Gebiet noch nicht abgeschlossen sind, möchten wir jedoch auf ausführliche Erörterungen hier verzichten.

Es ist auch nicht Ziel und Zweck dieser Arbeit, die beschriebene Synthese nach technischen oder wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu diskutieren<sup>5)</sup>.

Die Synthese von Kohlenwasserstoffen und sauerstoff-haltigen Verbindungen aus Kohlenoxyd und Wasser entwickelte sich aus unseren Arbeiten<sup>6)</sup> der letzten Jahre über den Reaktionsmechanismus der CO-Hydrierung.

Nicht zuletzt basieren unsere Ergebnisse auch auf Erfahrungen und Erkenntnissen anderer langjährig auf dem Gebiet der Fischer-Tropsch-Synthese tätig gewesenen Mitarbeiter des einen von uns (K.). Es sind dies die Herren Dr. P. Ackermann, Dr. E. Ruschenburg und Dr. R. Langheim, denen an dieser Stelle für treue und erfolgreiche Mitarbeit herzlich gedankt sei.

Ganz besonderer Dank aber gebührt dem Generaldirektor unseres Unternehmens und derzeitigen Leiter der Deutschen Kohlenbergbau-Leitung, Herrn Bergassessor Dr.-Ing. e. h. Heinrich Kost, der immer in großzügigster Weise unsere Arbeiten unterstützt und gefördert hat.

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit ist Gegenstand von Patentanmeldungen.

Eingeg. am 8. Dezember 1951 [A 404]

<sup>4)</sup> H. Köbel u. F. Engelhardt, Erdöl u. Kohle 2, 52 [1949]; Chem.-Ing.-Technik 22, 97 [1950].

<sup>5)</sup> Von den übertriebenen und z. T. falschen Darstellungen, die ohne unser Zutun in einem Teil der Tagespresse erschienen, distanzieren wir uns ganz energisch.

<sup>6)</sup> H. Köbel u. F. Engelhardt, Erdöl u. Kohle 2, 52 [1949]; H. Köbel, P. Ackermann, R. Juza u. H. Tentschert, ebenda 2, 278 [1949]; H. Köbel u. R. Langheim, Erdöl u. Kohle 2, 544 [1949]; H. Köbel u. P. Ackermann, Brennstoff-Chem. 31, 10 [1950]; H. Köbel u. F. Engelhardt, Chem.-Ing.-Technik 22, 97 [1950]; Erdöl u. Kohle 3, 529 [1950].