

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

64. Jahrgang · Nr. 15 · Seite 407–436 · 7. August 1952

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## Zur Entwicklung der großtechnischen Hydrierverfahren

Matthias Pier zum 70. Geburtstag

Am 22. Juli 1952 wurde Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. *Matthias Pier* 70 Jahre alt. Sein Wirken ist mit den drei großtechnischen Hydrierverfahren, der Ammoniak-Synthese, der Methanol-Synthese und der katalytischen Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Ölen zu Benzin und anderen Mineralölprodukten verbunden. Methanol-Synthese und katalytische Druckhydrierung verdanken ihm Entstehung und schnelle Entwicklung. Seine Forschungen schufen die wissenschaftlichen Grundlagen, sein technisches Können, sein Ideenreichtum und seine unbeugsame Energie ermöglichten die Übertragung aus dem Laboratorium in die Großtechnik.

Von vornherein günstig waren für seine Arbeiten der Einfluß seines genialen Lehrers *W. Nernst* und die für technische Entwicklungen aufgeschlossene Atmosphäre, die er nach dem ersten Weltkrieg in der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rhein, vorfand. Als *M. Pier* nach dem Besuch des Gymnasiums in Mainz und Studienjahren in Heidelberg, Jena, München und Berlin 1906 Assistent bei *Nernst* im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin wurde, hatte dieser gerade seinen dritten Wärmesatz entwickelt, befaßte sich aber auch mit technischen Fragen. *Nernst* hatte als erster Versuche zur Ammoniak-Bildung aus Stickstoff und Wasserstoff unter Druck ausgeführt und hierfür einen Laboratoriumsofen mit elektrischer Innenheizung gebaut. Da noch keine katalytischen Erfahrungen vorlagen, mußten die Versuche bei hohen Temperaturen vorgenommen werden. Es war *F. Haber*, der schon vor *Nernst* drucklose Versuche unternommen hatte, vorbehalten, die Ammoniak-Synthese unter Druck bei 400–500° C durch Osmium- und Uran-Katalysatoren und Kreislaufführung der Gase im Laboratorium zu verwirklichen. Dieses erste großtechnische Hydrierverfahren wurde dann in der B.A.S.F. unter *C. Bosch* praktisch durchgeführt, nachdem *A. Mittasch* Eisenkatalysatoren entwickelt hatte.

Die Berührung von *Pier* mit der Ammoniak-Synthese geht auf seine Assistentenzeit 1906–1910 zurück, in der er

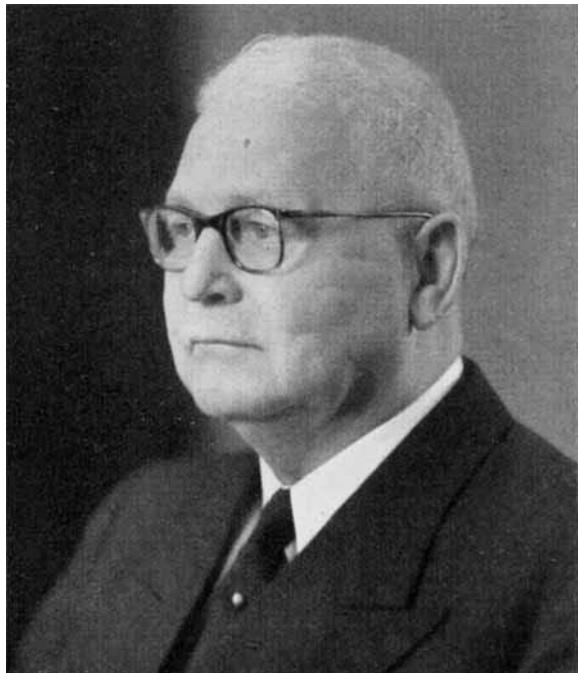
in dem *Nernstschen Ammoniak-Ofen* Kohlenoxyd-Wasserstoff-Versuche unternahm. Auf Anregung von *Nernst* hatte er Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gleichgewichte berechnet und festgestellt, daß sich Methanol ähnlich wie Ammoniak bilden müsse. Daß die Versuche damals erfolglos blieben, lag daran, daß der Ofen ungeeignet war und dem damaligen Stand der Wissenschaft entsprechend keine Katalysatoren benutzt wurden.

Nachdem *Pier* seine erste Industriestellung bei der Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neubabelsberg am 1. 1. 1910 angetreten hatte, führte er die Arbeiten über katalytische Druckreaktionen weiter. Als die *Haber*-schen Erfolge bekannt wurden, nahm er Versuche zur Ammoniak-Synthese auf und fand im Ruthenium einen geeigneten Katalysator, den er zur Einsparung auf Magnesia, Magnesiumcarbonat, Chromoxyd u. a. Trägern aufbringen konnte und der sich durch Platinmetalle oder Eisen ersetzen ließ. Als Laboratoriumsdrucköfen wählte er von außen auf 450–550° C heizbare Nickel-

stahlrohre, die durch geeignete Auskleidung (Aluminium, Silber, Porzellan) gegen Wasserstoff-Angriff geschützt oder durch Chromvanadinstähle ersetzt wurden, die *Pier* mit den Kruppwerken entwickelte.

Diese Versuche wurden durch den Krieg unterbrochen, den *Pier* vom Beginn bis zu seiner Verwundung 1918 mitmachte. Da die B.A.S.F. inzwischen die Ammoniak-Synthese in großem Maßstab durchführte, entfiel der Anreiz für weitere Versuche. *Pier* führte daher in der Centralstelle in der Ammoniak-Apparatur die früheren Kohlenoxyd-Wasserstoff-Versuche weiter.

1920 trat *Pier* – nach Auflösung der Centralstelle – in das von *A. Mittasch* geleitete Ammoniak-Laboratorium der B.A.S.F. ein und kam damit in eine Umgebung, die für die Weiterführung seiner katalytischen Druckversuche wie geschaffen war. Nach ergänzenden Versuchen zur Ammoniak-Synthese in einer 1000 at-Apparatur mit Innenheizung, die er auf Außenheizung umstellte, wurden in dieser Apparatur Kohlenoxyd-Wasserstoff-



BASF-Bildarchiv

Versuche aufgenommen. In der B.A.S.F. war dieses Gebiet schon einmal 1913 bearbeitet worden, wobei zwar Kohlenwasserstoffe und sauerstoff-haltige Verbindungen erhalten worden waren, die Reaktion jedoch durch Methan- und Rußbildung stark gestört wurde. *Pier* fand, daß nicht allein Eisen, sondern auch das mit Kohlenoxyd leicht entstehende Eisencarbonyl aus dem Reaktionsraum ferngehalten werden muß. Systematische Versuche führten zu den auch heute noch bewährten Methanol-Katalysatoren, schwer reduzierbaren Metallocyden, insbes. Zinkoxyd, das mit Chromoxyd aktiviert ist. Zunächst bei 1000, dann aber auch bei 200 at erhielt er 1923 aus 1 Vol. Teil Kohlenoxyd und 2 Vol. Teilen Wasserstoff reines Methanol. Damit ward die Grundlage für das zweite großtechnische Hydrierverfahren geschaffen.

Schon 1924 wurde das Verfahren unter der Leitung von *C. Krauch* im Ammoniakwerk Merseburg durch *Pier* und seine Mitarbeiter in die Technik übertragen. Es gelang, die Methanol-Synthese in wenigen Monaten so erfolgreich großtechnisch zu verwirklichen, daß sie noch heute ohne wesentliche Abänderungen in Betrieb ist. Die Bedeutung der Methanol-Synthese ist ebenso wie ihre Abwandlung, die Isobutylöl-Synthese, allgemein bekannt.

Mit den gesammelten Erfahrungen nahm *Pier* in Ludwigshafen noch 1924 das weit komplexere und schwierigere Problem der katalytischen Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Ölen zu Treibstoffen und Schmierölen in Angriff. *F. Bergius* hatte 1911 gezeigt, daß man Kohle und Öl mit Wasserstoff unter hohem Druck zu Kohlenwasserstoffen niedrigeren Molekulargewichtes spalten kann. Es war aber ohne Katalysatoren unmöglich, gut raffinierte Produkte in hoher Ausbeute herzustellen. Da die Rohstoffe Schwefel enthalten, hielt man es für unmöglich, Katalysatoren anzuwenden. Die Beobachtung, daß oxydische Methanol-Katalysatoren unempfindlicher gegen Schwefel und ähnliche Kontaktgifte sind als metallische Ammoniak-Katalysatoren, brachte *Pier* auf den Gedanken, daß sulfidische Katalysatoren möglicherweise durch den Schwefel nicht vergiftet werden. In Laboratoriumsversuchen mit Eisensulfid, Sulfiden und Oxyden von Molybdän und Wolfram in von außen erhitzten Druckrohren glückte es, Braunkohlenteer bei 400–500° C unter Wasserstoff-Druck von 200 at mit 100 Vol.% Ausbeute in wasserhellem Benzin überzuführen. Wie bei der Methanol-Synthese lieferten wenige grundsätzliche Versuche die Erkenntnis, daß die gewünschte Umsetzung zu erzielen ist. Jedoch waren Jahre nötig, bis das Verfahren, dessen Entwicklung *C. Bosch* lebhaftes Interesse entgegenbrachte, großtechnisch reif war. Sehr rasch wurden unter Leitung von *C. Krauch* die Laboratoriumsversuche auf eine breite Basis gestellt und durch halbtechnische Versuche ergänzt. Schon 1927 wurde in Leuna eine großtechnische Versuchsanlage in Betrieb genommen, in der Braunkohle, später auch Braunkohlenteere und Öle hydriert wurden. In jahrelanger Zusammenarbeit zwischen der Forschungsstätte in Ludwigshafen und der Großversuchsanlage in Leuna, Jahren, in denen *Pier* seine unbeugsame Arbeitskraft zwischen beiden teilte, wurde die Kohle- und Ölhydrierung zum dritten großtechnischen Hydrierverfahren entwickelt.

Die katalytische Druckhydrierung geht von verschiedenenartigen Rohstoffen komplexer Zusammensetzung aus und stellt auf verschiedenen Reaktionswegen insbes. Treibstoffe, aber auch Schmieröle, Aromaten, Phenole usw. her. Für jeden Rohstoff mußten Arbeitsweisen und Katalysatoren gefunden werden. Bald erkannte *Pier*, daß man die hochmolekularen Rohstoffe zweckmäßig in der Sumpfphase mit robusteren Katalysatoren zu Ölen mittleren Siedebereichs spaltet und diese dann in der Gasphase über-

fest angeordneten spezifischen Katalysatoren zu klopffesten Benzinen oder anderen Fertigprodukten verarbeitet. In der Praxis haben sich noch viele Probleme ergeben, wie die raffinierende Hydrierung von Ölen, die Raffination und Entschwefelung von Destillations-, Schwel- und Krackbenzinen und von Benzol, die spaltende und aromatisierende Hydrierung von Mittelölen, die Dehydrierung von Benzinen, für die besondere Arbeitsbedingungen gefunden werden mußten.

Der Vielfalt der Rohstoffe und der Reaktionen halber waren im Laboratorium und in der Technik weit größere Schwierigkeiten zu überwinden als bei der Ammoniak- und Methanol-Synthese. Eine der wichtigsten Fragen war die Übertragung der großen Wärmemengen. Es wurden Röhrenvorheizer entwickelt, die von außen durch Rauchgase oder elektrisch beheizt werden. Besonders erhöht wurden die Forderungen, als man begann, ältere Steinkohlen, Stein-kohlenhochtemperaturteere und asphaltreiche Öle zu verarbeiten. Die notwendige für 700 at und etwa 500° C erforderliche Warmfestigkeit und Wasserstoff-Beständigkeit der Hochdruckmaterialien wurde durch Entwicklung besonderer Legierungen und geeignete Wärmebehandlung zusammen mit den Stahlwerken erreicht. Verkrustung und Zerstörung der Rohre durch Schwefel in den zur Wärmezufuhr dienenden Vorheizern und Wärmeaustauschern wurde durch hochlegierte Chromnickelstähle bzw. Schutzüberzüge (Verzinkung) begegnet. Auch die notwendigen Maschinen, insbes. Pressen, die den Kohlebrei in den Hochdruckraum befördern, und viele meßtechnische Einrichtungen wurden neu entwickelt. Nur durch Zusammenarbeit von Chemikern, Physikern, Ingenieuren und Materialfachleuten waren diese Fragen zu lösen. Keiner verstand es wie *Pier*, sie zur Mitarbeit zu begeistern. Gerade diejenigen, welche die ersten schweren Zeiten mit allen ihren Rückschlägen miterlebt haben, sind überzeugt, daß dem Verfahren noch eine große Zukunft zukommt.

Im Anschluß an die Großversuchsanlage in Leuna, die zu einer Kapazität von 600000 t Treibstoff/Jahr ausgebaut wurde, wurden nach dem Verfahren zwei Ölhydrieranlagen in USA, eine Steinkohlehydrieranlage in England, später noch zwei Ölhydrieranlagen in Italien gebaut. In Deutschland bestanden schließlich 12 Hydrieranlagen, in denen Braunkohle, Braunkohlenteer, Steinkohle, Stein-kohlenpech und verschiedene Öle verarbeitet wurden. Ihre Kapazität betrug 1944 4 Mill. t Treibstoffe. Nach Kriegsende wurden drei der in der Ostzone gelegenen Werke demontiert. Die Hydrieranlagen Wesseling, Gelsenberg, Scholven, Welheim haben nach Beseitigung der Kriegsschäden die Gewinnung von Benzin und Dieselöl auf Basis von importiertem oder deutschem Rohöl aufgenommen.

Die chemischen Grundlagen für die Verarbeitung der Rohstoffe wurden von *Pier* und seinen Mitarbeitern in Ludwigshafen ermittelt, Unterlagen für die Konstruktion neuer Anlagen geschaffen, Erkenntnisse und Erfahrungen den technischen Anlagen übermittelt und diese beim Betrieb beraten. *Pier* verstand es, den Erfahrungsaustausch zu einem Band zu gestalten, das sämtliche Hydrierwerke einte. Er prägte ihm den Geist seiner starken, lebendigen und gerechten Persönlichkeit auf.

Wenn *Pier* auch seit 1949 im Ruhestand lebt, so steht er doch nach wie vor im Brennpunkt aller Probleme der Hydrierung. Sein Rat und seine Erfahrung kommen den wieder in Betrieb befindlichen Erdölhydrieranlagen zugute. Seine Freunde und Mitarbeiter in Wissenschaft und Industrie wünschen ihm, daß er noch lange mit unverminderter Tatkraft und Schaffensfreude an der Entwicklung seines Werkes teilnimmt und der „Vater der Hydrierung“ bleibt.