1862

00002505

1509

~~00002505~~

Meisenheimer

*Untersuchungen zur Benzol-
synthese nach Franz Fischer*

00002506

Es besteht Veranlassung, auf die **Rundschreiben der Werksleitung** vom 21. 5. 31 u. 13. 7. 31 betr. Spionageabwehr hinzuweisen und insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

Berichte

1. nur gegen **persönliche Empfangsbescheinigung** ausgeliehen werden,
2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht weitergegeben** werden dürfen mit Ausnahme der Berichte, welche an Betriebe zum Verbleib abgegeben wurden,
3. **streng vertraulichen Charakter** haben und daher **stets unter Verschuß** aufzubewahren sind,
4. nur im **verschlossenen Umschlag** befördert werden dürfen und
5. **nur durch die HBS vervielfältigt** werden, soweit es sich nicht um betriebs-eigene Berichte handelt.
Vervielfältigungen sind auf das unumgänglich notwendige Maß zu beschränken.

Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro Tel. 9461.

00002507

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Laborbericht Nr. *1509*
15. Dezember 1937.

W

<p>Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H. Haupt-Berichte-Sammlung Referate-Büro</p>
<p>Me Nr. <i>1862 / Id</i></p>

Fig 1a1 p. t
3048 - 30/4.02

Dr. K. Meisenheimer.

Untersuchungen zur Benzinsynthese
nach Franz Fischer.

2. Mitteilung.

Vertraulich

zurück an
Referate-Büro

~~Zurück an
Stückzahlbucherei Op.~~

Untersuchungen zur Benzinsynthese
nach Franz Fischer.

2. Mitteilung.

Kobalt - Magnesiumoxyd - Kontakte.

I.	Vorbemerkungen	Seite 2
II.	Versuchsanordnung	" 3
III.	Ergebnisse	" 3
1.	Röstkontakte	" 3
2.	Mit KOH als Hydroxyd gefällte Kontakte	" 4
3.	Mit KHCO_3 als Karbonat gefällte Kontakte	" 8
4.	Kontakte auf Trägern	" 9
5.	Kupferhaltige Kontakte	" 11
6.	Zur Gewinnung von Paraffin ($K_p_{760} > 300^\circ$)	" 11
IV.	Zusammenfassung	" 12

I.

In unseren ersten Untersuchungen¹⁾ erhielten wir mit reinen Kobaltkontakten ohne Zusätze Ausbeuten von 135 ccm flüssiger und fester Produkte / cbm Synthesegas ($H_2:CO = 2:1$). Fischer erhält mit seinem Kobalt-Theriumoxyd-Kieselgur-Kontakt demgegenüber auch nur 150 ccm/cbm Gas. Damit war sicher gestellt, daß Kobalt allein der katalysierende Stoff für die Benzinsynthese ist. Wegen der ungehemmten Bekristallisationsmöglichkeit ist aber die Lebensdauer dieser reinen Kobaltkontakte nur außerordentlich gering. Nach Erreichung eines Spitzenwertes fallen sie in ihrer Wirksamkeit sofort wieder ab. Unsere nächste Aufgabe mußte deshalb sein, einen geeigneten Stabilisator zu suchen.

Nach unseren Erfahrungen erhält man nun besonders aktive Kontakte, wenn in dem reduzierten System eine möglichst feine und homogene Verteilung des katalysierenden Stoffes gewährleistet ist. Dies ist aber immer dann der Fall, wenn Katalysator und Stabilisator vor der Reduktion in Form einer Verbindung oder wenigstens eines Mischkristalles vorliegen.

Aus diesen Überlegungen heraus wählten wir für unsere Untersuchungen als ersten Stabilisator Magnesiumoxyd, da in dem System Kobalt-Magnesium die Verhältnisse besonders günstig liegen: neben dem Spinell Co_2O_3-MgO existieren lückenlose Mischkristallreihen der Oxyde $CoO-MgO$ und der Hydroxyde $Co(OH)_2 - Mg(OH)_2$.

1.) Labor.Ber.Nr.1478: Untersuchungen zur Benzinsynthese nach Franz Fischer. 1.Mitteilung: Reine Kobaltkatalysatoren ohne Zusätze.

II.

Die Versuchsanordnung ist im einzelnen in dem 1. Bericht (s.S.1) beschrieben; sie wurde unverändert übernommen mit der einen Ausnahme, daß die Vorreinigung des Synthesegases nun durch einen auf 300° gehaltenen Cu-Kontakt geschah. Auch auf diese Weise wurde der S - Gehalt des Synthesegases auf etwa $0,5 \text{ mg/cbm}$ herabgedrückt.

III. Ergebnisse.

1.) Röstkontakte.

Die ersten Versuche wurden mit Kontakten ausgeführt, die durch gemeinsames Abrösten der Nitrate des Kobalts und Magnesiums hergestellt waren. Wählt man das Atomverhältnis $\text{Co:Mg} = 2:1$, so erhält man erwartungsgemäß den Spinell $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$, wie die Röntgenanalyse¹ zeigt. Der Kontakt erwies sich, bei 350° reduziert, als mäßig wirksam (Höchstausbeute 65 ccm/cbm Gas; siehe Tabelle I). Dieser Kontakt, wie auch einige andere Kontakte mit geringeren Gehalten an MgO, hatte ein außerordentlich geringes spezifisches Volumen: die in jedem Versuch zur Anwendung gelangende Kontaktmenge (entsprechend 4 g met.Co) hatten nur ein Volumen von $3-4 \text{ ccm}$ gegenüber $50-60 \text{ ccm}$ bei den Co- ThO_2 -Kieselgurkontakten. Ein systematisches Durchprobieren dieser Art Kontakte schien daher zunächst nach den Erfahrungen bei den reinen Co-Kontakten keinen Erfolg zu versprechen. Deswegen wurde dazu übergegangen, Fällungskontakte zu untersuchen, bei denen sich ein größeres spezifisches Volumen erreichen läßt²⁾.

1) Die Röntgenanalysen wurden durch Herrn Dr. Halle ausgeführt.

2) Ein später nach den Ergebnissen des Abschnitts 2 angestellter Versuch, bei dem $48 \text{ g Co} = 53 \text{ ccm}$ zur Anwendung gelangten, brachte zwar eine Ausbeutesteigerung von 65 ccm/cbm auf 119 ccm/cbm , doch erscheint auch das noch unbefriedigend.

Ausbeuten der Röstkontakte.

Kontakt Nr.	Atomverhältnis Co : Mg	Versuchsnr.	Reduktions-Temp.	Reduktionsgrad %	Höchstausbeute in ccm/cbm	Lebensdauer in Tagen
83	20:1	100	350°	80	58 bei 210°	-
84	7:1	107	350°	50	28 " 205°	-
72	2:1	83	350°	35	65 " 220°	> 12
210	2:1	233 ⁺)	350°	35	119 bei 220°	nicht bestimmt

+)= in diesem Versuch wurden 48 g Co verwendet.

2.) Mit KOH als Hydroxyd gefällte Kontakte.

Da die ersten Vorversuche über die Fällungsbedingungen der Kontakte bei der röntgenographischen Untersuchung ergeben hatten, daß bei gemeinsamer Fällung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ mittels KOH (unter Zusatz von etwas Hydrazinhydrat, um sicher jede Oxydation zu dreiwertigem Kobalt auszuschließen) immer definierte Mischkristalle von $\text{Co}(\text{OH})_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2$ entstehen, während die Verhältnisse bei Fällung in Form der Karbonate zunächst nicht so durchsichtig erschienen, wurden zuerst diese hydroxydischen Kontakte bearbeitet.

Hergestellt und untersucht wurden Kontakte, die ungefähr 1,25, 2,5, 5, 10, 20, 40, 80 und 160 Teile Mg auf 100 Teile Co enthielten. Zunächst wurden von allen diesen Kontakten kleine Proben mit H_2 bei verschiedenen Temperaturen reduziert und röntgenographisch untersucht, um die besten Reduktionsbedingungen kennen zu lernen.

Wie zu erwarten war, erlaubten die Kontakte mit einem geringen Gehalt an MgO wesentlich niedrigere Reduktionstemperaturen als die mit höherem (siehe Tabelle II). Während der Kontakt mit der geringsten

untersuchten Mg-Menge (1,25 Teile auf 100 Teile Co) schon bei 225° zum Teil reduziert war, mußte bei dem Kontakt mit 40 Teilen Mg die Reduktionstemperatur auf 500° gesteigert werden, ehe überhaupt metallisches Co röntgenographisch erkennbar wurde. Bei Kontakten mit einem noch höheren Gehalt an Mg konnte selbst bei dieser Temperatur kein Kobaltmetall festgestellt werden.

Tabelle II.

Reduzierbarkeit der verschiedenen Co - Mg - Kontakte.

(Die Zahlen in der Tabelle geben die Menge des reduzierten Kobalts in % des Gesamtkobalts an).

Teile Mg auf 100 Teile Co im Kontakt.

Red.Temp.	1.35	2.5	4.6	8.8	17.5	39.9	78.8	159.2
225°	30							
270°	70	60	50					
300°								
350°			60	30	Spur			
425°			80					
500°			90-100			Spur	0	0
550°						wenig		
600°			100					
700°			100			60		

Gleich bei den ersten Syntheseversuchen zeigte sich, daß diese Co-MgO-Kontakte, und zwar besonders die mit geringem Magnesiumgehalt außerordentlich schwierig zu fahren sind. Es fiel zunächst auf, daß schon bei relativ niedrigen gemessenen Temperaturen (180°) das Co fast quantitativ zu CH₄ und CO₂ umgesetzt wurde, ohne daß mehr als geringe Spuren flüssiger Kohlenwasserstoffe erhalten werden konnten. Aufklärung fand dieser überraschende Befund dadurch, daß festge-

stellt wurde, daß in diesen Fällen ein kleiner Teil des Kontakts an der Eintrittsstelle des Gasgemisches in einer Ausdehnung von oft nur wenigen Millimetern Schichtlänge sich weit (bis zu 50° und mehr) über die Ofentemperatur hinaus erhitzt hatte, und offenbar an diesem einen Punkt die gesamte Gasmenge in der unerwünschten Richtung umgesetzt wurde. Für die Folgezeit wurde deswegen bei allen Versuchen die Temperatur über die gesamte Kontaktschicht laufend kontrolliert; es gelang so, die beginnende Ausbildung eines solchen Temperaturmaximums rechtzeitig zu erkennen und ein Durchgehen des Ofens zu verhindern.

Bei der Untersuchung der einzelnen Kontakte mit den verschiedenen Mg-Gehalten ergab sich nun die überraschende Tatsache, daß jeder Kontakt nicht etwa dann seine beste Wirksamkeit erhielt, wenn er bei einer so hohen Temperatur reduziert worden war, daß er sein gesamtes Co als Metall enthielt, sondern dann, wenn nur ein Bruchteil, ja sogar unter Umständen nur Spuren des Kobaltoxyds reduziert waren (siehe Tabelle III)¹⁾. Man kann sich das so vorstellen, daß Reduktion und Sinterung des reduzierten Metalls bei den relativ hohen Reduktionstemperaturen nebeneinander herlaufen und bei den höheren Temperaturen ein großer Teil der eben erst entstandenen aktiven Punkte durch Sinterung wieder verschwindet, während bei den niedrigeren Reduktionstemperaturen die Sinterungsgeschwindigkeit noch zu gering ist, um störend in Erscheinung zu treten. Diese Annahme des Wegsinterns aktiver Punkte schon während der Reduktion wird auch durch die deutliche Zunahme des Temperaturoptimums für die Reaktion mit steigender Reduktionstemperatur gestützt (siehe Tabelle III).

1) Auch bei nebenher laufenden Versuchen mit Co - ThO₂ - Kieselgurkontakten, die nach der Vorschrift von Franz Fischer hergestellt und gefahren wurden, war im ausgebauten Kontakt immer nur sehr wenig metallisches Kobalt röntgenographisch festzustellen.

Höchstausbeuten der mit KOH gefällten Co-Mg-Kontakte.

Kontakt-Nr.	Teile Mg auf 100 Teile Co	Versuchs-Nr.	Redukt. Temp.	Reduktionsgrad in %	Höchstausbeute in ccm/cbm	Lebensdauer (=Tage bis zum Abfall auf 80% der Höchstaussbeute)
149	0.0	165	270°	100 %	19 bei 205°	1
144	1.35	174	225°	50 %	64 bei 220°	1
		160	270°	70 %	101 bei 185°	21
		181	350°	90-100 %	69 bei 190°	6
143	2.5	154	270°	-	102 bei 190°	4
94	4.6	140	ohne Red.	0 %	0	-
		113	270°	50 %	100 bei 205°	11
		114	350°	60 %	96 bei 205°	10
		146	425°	80 %	83 bei 220°	8
		141	500°	90-100 %	66 bei 235°	1
95	8.8	123	350°	30 %	108 bei 205°	3
100	17.5	131	350°	Spur	98 bei 220°	19
117	39.9	132	450°	Spur	82 bei 225°	> 31
		148	700°	60 %	66 bei 230°	nicht bestimmt
161	159.2	217	500°	kein met. Co erkennbar	52 bei 245°	nicht bestimmt

Wenn man die unter den jeweils günstigsten Bedingungen mit den verschiedenen Kontakten erzielten Höchstaussbeuten betrachtet, so ist das Ergebnis zunächst recht enttäuschend. Es gelingt zwar mit mehreren dieser Co - Mg - Kontakte den Wert von 100 ccm/cbm Gas zu erreichen, aber in keinem Fall, ihn wesentlich zu überschreiten. Mit diesem Wert liegen die Co - Mg - Kontakte noch weit unter den Co - ThO₂-Kieselgurkontakten (Ausbeute 150-160 ccm/cbm Gas), ja sogar noch unter den reinen Co-Kontakten (135 ccm /cbm Gas, siehe 1. Bericht).

Auf der Suche nach den Gründen für dieses Versagen erschien von Bedeutung, daß die Co - Mg - Kontakte ein um das Mehrfache höheres spezifisches Gewicht hatten als die Co - ThO₂ - Kieselgurkontakte, so daß z.B. die allgemein zur Anwendung gelangenden 4 g Co im Fall der mit KOH gefällten Co - Mg - Kontakte 10-20 ccm, im Fall der Co - ThO₂ - Kieselgurkontakte 50-60 ccm beanspruchten¹⁾. Die Volumenbe-

1) Das Volumen des reinen Kobaltkontaktes betrug zu Beginn des Versuches, also zur Zeit seiner Wirksamkeit, 43 ccm.

lastung ist also bei gleicher Gasströmung für die Mg-Kontakte etwa viermal höher. Durch Herabsetzung dieser Volumenbelastung bis auf die der Co - ThO₂ - Kieselgurkontakte (die Kontaktmenge wurde bei sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen auf das 2-, 4- und 8-fache erhöht) gelang es in der Tat, eine Ausbeute von 133 ccm/cbm Gas (siehe Tabelle IV) und eine Lebensdauer von über 100 Tagen zu erreichen. Der Nachteil einer solchen Arbeitsmethode wäre natürlich, daß man, um die gleiche Menge flüssiger und fester Produkte zu erzeugen, die mehrfache Menge Co gegenüber den Co - ThO₂ - Kieselgurkontakten brauchen würde.

Tabelle IV.

Einfluß der Kontaktmenge (Co + 1,3 % Mg) auf die Ausbeute und Lebensdauer.

Versuch Nr.	g Co	ccm	Höchstaussbeute in ccm/cbm	Lebensdauer in Tagen
160	4	12	101 bei 185°	20
186	8	22	118 bei 200°	34
215	16	45	131 bei 190°	68
246	32	75	133 bei 185°	> 100

3.) Mit KHCO₃ als Karbonat gefällte Kontakte.

Über diese Art Kontakte liegen nicht so ausgedehnte Untersuchungen vor wie über die mit KOH gefällten; es scheint aber auch hier nicht möglich zu sein, bei einer Belastung von 4 l/h auf 4 g Co wesentlich über eine Ausbeute von 100 ccm/cbm Gas herauszukommen (siehe Tabelle V), obwohl bei den mit KHCO₃ gefällten Kontakten die Volumenbelastung (4 Ltr./h auf 40-70 ccm Kontakt) schon ähnlich der

der Co - ThO₂ - Kieselgurkontakte (4 Ltr./h auf 50-60 ccm Kontakt) ist.

Tabelle V
Ausbeuten der mit KHCO₃ gef. Co-Mg-Kontakte.

Kontakt Nr.	Teile Mg auf 100 Teile Co	Versuchs-Nr.	Redukt. Temp.	Redukt. grad in %	Höchstausbeute in ccm/cbm	Lebensdauer in Tagen
86	1.2	108	350°	95	12 bei 180°	1
		172	225°	50	81 bei 205°	7
155	18.7	187	350°	30	110 bei 215°	15
		226	270°	10	81 bei 225°	-
171	40.3	207	350°	Spur	94 bei 220°	>10

Diese schlechten Ausbeuten scheinen dadurch begründet zu sein, daß bei den Karbonaten die Mischkristallbildung nicht so leicht und vollständig schon bei der Fällung eintritt wie bei den Hydroxyden; die Kontakte enthalten also das Co nicht in der gewünschten homogenen Verteilung. Ein Versuch, durch Homogenisieren der Karbonate mittels Erhitzen auf hohe Temperaturen bessere Kontakte zu bekommen, scheitert von vornherein daran, daß die Karbonate beim Übergang in die Oxyde auch sehr stark schwinden, man also gegenüber den Kontakten des Abschnitts 2 keinen Vorteil mehr hat.

4.) Kontakte auf Trägern.

Durch das Auftragen auf Träger sollte in bekannter Weise das Volumen des Kontakts vergrößert werden, was besonders bei den mit KOH gefällten Kontakten Erfolg zu versprechen schien. Als Träger wurden untersucht: MgO, Kaolin, Al₂O₃ und eine Sorte Kieselgur (4 S der deutschen Kieselgurwerke Hannover). Während MgO sich in

verschiedenen Kontakten als ungünstig erwies (Höchstausbeute 65 ccm/cbm), konnte mit den anderen Trägern die Grenze von 100 ccm/cbm z. beträchtlich überschritten werden, ohne daß es allerdings gelungen wäre, an die Ausbeute und Lebensdauer der Co - ThO₂ - Kieselgur-Kontakte ganz heranzukommen (siehe Tabelle VI). Kieselgur erschien aber auch hier als der beste Träger, wenn auch Kaolin und Al₂O₃ ihm kaum nachstehen.

Tabelle VI.

Kontakte auf Trägern.

Kontakt Nr.	Kennzeichnung	Vers. Nr.	Red. Temp.	Red. grad in %	Höchstausbeute in ccm/cbm	Lebensdauer in Tag
110	CoCO ₃ , MgO, Kaolin zus.geknetet	142	500°	5	79 bei 240°	>20
139	Co + 10 Teile Mg mit KOH auf Kaolin gef.	170	500°	40	89 bei 220°	>10
140	" " " " mit KHCO ₃ auf Kaolin gefällt	179	400°	40	120 bei 220°	6
		199	350°	25	123 bei 215°	>15
159	" " " " mit KHCO ₃ auf Al ₂ O ₃ gefällt	198	350°	70	114 bei 210°	>12
127	" " " " mit KOH auf Kieselgur 4 S gefällt	138	350°	Spur	55 bei 230°	-
		145	450°	Spur	94 bei 210°	>12
128	" " " " mit KHCO ₃ auf Kieselgur 4 S gefällt	216	350°	Spur	133 bei 190°	21
		143	450°	Spur	103 bei 190°	>15

5.) Kupferhaltige Kontakte.

Es ist bekannt, daß ein Zusatz von Cu die Reduktionstemperatur herabsetzt. Aus diesem Grunde wurde bei einem der schwer reduzierbaren Kontakte (40 Teile Mg auf 100 Teile Co) versucht, durch einen Zusatz von 10 % Cu (bezogen auf Co) die notwendige Reduktionstemperatur zu senken. In gewissem Umfang gelang dies auch (siehe Tabelle VII), doch sank dabei auch die Ausbeute, weswegen dieser Weg nicht weiter befolgt wurde.

Tabelle VII.

Ausbeuten mit kupferhaltigen Kontakten.

Kontakt Nr.	Kennzeichnung	Versuchs-Nr.	Redukt. Temp.	Redukt. grad %	Höchstausbeuten in ccm/cbm
117	39.9 Teile Mg (mit KOH gefällt)	132	450°	Spur	82 bei 225°
147	derselbe + 10 % Cu	173	350°	Spur	68 bei 230°
171	40.3 Teile Mg (mit KHCO ₃ gef.)	207	350°	Spur	94 bei 220°
146	derselbe + 10 % Cu	180	350°	40	71 bei 220°
		166	270°	30	74 bei 215°

6.) Zur Gewinnung von Paraffin ($Kp_{760} > 300^\circ$).

Wenn auch bei der Untersuchung der oben beschriebenen Kontakte im Vordergrund des Interesses eine möglichst hohe Gesamtausbeute an flüssigen und festen Produkten stand, so wurde doch das weitere Ziel, besonders hochsiedende Produkte zu erhalten, nie außer acht gelassen. Als Ergebnis der Untersuchung der Reaktionsprodukte ist festzustellen, daß diese Mg-haltigen Kontakte einen etwa

ebenso hohen Prozentsatz ihrer Gesamtausbeute an festen und flüssigen Produkten in Form von Paraffin geben, wie die Co - ThO₂ - Kieselgurkontakte, nämlich etwa 10 %. Einige Versuche, durch Imprägnieren der Kontakte mit Alkali (1 % K bezogen auf Co) mehr Paraffin zu erhalten, mißlingen; die betreffenden Kontakte ergaben überhaupt keinen Umsatz.

Zusammenfassung:

- 1.) Eine große Anzahl von Kontakten, die neben Kobalt wechselnde Mengen Magnesium enthielten, gaben unter den üblichen Bedingungen (4 Ltr. Gas/Stunde und 4 g met. Kobalt) Ausbeuten von durchschnittlich 100 ccm flüssiger und fester Produkte / cbm Gas.
 $\approx 70 - 75 \text{ g}$
- 2.) Durch Erhöhung der Kontaktmenge bis auf 32 g met. Kobalt konnte bei gleichbleibender Gasmenge pro Stunde (4 Ltr.) die Ausbeute bis auf 133 ccm flüssiger und fester Produkte/cbm Gas gesteigert werden bei einer Lebensdauer von mehr als 100 Tagen. Erst bei dieser Kontaktmenge entspricht die Volumenbelastung der eines Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur - Kontaktes mit 4 g met. Kobalt.
- 3.) Als gute Träger für die Kobalt-Magnesiumoxyd - Kontakte erwiesen sich Aluminiumoxyd, Kaolin und besonders Kieselgur; mit letzterem konnte eine Ausbeute von 133 ccm flüssiger und fester Produkte/cbm Gas erreicht werden.
- 4.) Ein Kupferzusatz zu dem Kobalt-Magnesiumoxyd - Kontakt wirkt sich ungünstig aus.
- 5.) Die Ausbeuten an Paraffin (Sp. > 300° C) sind den mit Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Kontakten erhaltenen ähnlich.

Auf eine Patentanmeldung haben wir zunächst verzichtet, da die hier beschriebenen Kontakte kaum technische Anwendung finden werden. Außerdem sind in dem französischen Patent 819 701 der Ruhrchemie magnesiumhaltige Kontakte bereits vorbeschrieben, und es erscheint schwierig, gegenüber diesem Patent die Neuartigkeit unserer Arbeitsweise nachzuweisen.

Meinheimer

Ans.

Die Versuche wurden neben anderen Arbeiten in den Monaten März bis September 1937 in der Gruppe Dr. A. Scheuermann ausgeführt.