

3446 - 30/S.01 - 57

001007

Katalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung.

aus dem Jahre 1926/
Bereits in ihrer ersten Mitteilung/über die katalytische
Hydrierung des Kohlenoxyds zu höheren Kohlenwasserstoffen ha-
ben Fischer und Tropsch die Ansicht geäußert, dass die Reaktion
über Karbide als Zwischenverbindungen verlaufe. Nach dieser
Karbide-theorie soll sich zunächst das Metall mit dem Kohlensto-
ff des Kohlenoxyds zu einem instabilen Karbid vereinigen, welches
dann bei der ^{du} Reaktion mit Wasserstoff einerseits das freie
Metall zurückliefert und andererseits Kohlenwasserstoffe, bei-
spielsweise durch Polymerisation ^{zunächst} entstehender Methylengruppen.

Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde schon sehr bald ~~xxx~~
im Jahre 1927 von Elvins bestritten, welcher aus dem Umstand,
dass geringe Mengen sauerstoffhaltiger Produkte entstehen, den
Schluss zog, dass die Kohlenwasserstoffbildung über sauerstoff-
haltige Zwischenverbindungen verlaufe. Diese Auffassung haben
später Smith und andere zu bestätigen v-ersucht.

In ~~die~~ deutschen Literatur hat die Annahme sauerstoffhaltiger
Zwischenverbindungen keinen Eingang gefunden. Andererseits konnte
aber auch bis jetzt eine klare Entscheidung nicht getroffen
werden. Richtig ist, ^{allerdings,} dass die stabilen Karbide bei der nachträg-
lichen Reduktion keine höheren Kohlenwasserstoffe sondern nur
Methan geben. Die gleichen Verhältnisse finden wir aber auch bei
der Ammoniaksynthese, bei welcher keine Eisennitride fassbar
sind, welche in getrennter Reaktion mit Wasserstoff Ammoniak
bilden. Gleichwohl wird angenommen, dass die Synthese des Am-
moniaks z.B. an Eisen über Eisennitride als Zwischenverbindungen
verlaufe.

Zur Aufklärung der Vorgänge, welche zur Bildung der sauer-
stoffhaltigen Nebenprodukte bei der Kohlenwasserstoffsynthese
führen, konnten wir inzwischen einen neuen Beitrag liefern.
Im Jahre 1938 haben wir gefunden, dass Olefine in Gegenwart
geeigneter Katalysatoren durch Anlagerung von je einem Mol.
Kohlenoxyd und Wasserstoff in die nächst höheren Aldehyde über-
gehen können, eine Reaktion, welche bei höheren Drücken so
glatt verläuft, dass sie sogar zur technischen Gewinnung von

Aldehyden usw. benutzt werden ~~können~~. Nachdem diese Reaktion bekannt ist, kann man den Verlauf der bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds stattfindenden Umsetzungen nunmehr wie folgt annehmen: zuerst entstehen gemäss der Karbidtheorie von Fischer und Tropsch Methylengruppen, welche sich zu Olefinen polymerisieren. Je nach der Hydrierfähigkeit des angewandten Katalysators und den physikalischen Bedingungen, wie z.B. Strömungsgeschwindigkeit der Gase usw. kann ein mehr oder weniger grosser Anteil der Olefine den Reaktionsraum als solche verlassen. Ein anderer Teil derselben wird zu Paraffinen hydriert. Ein kleiner Teil der Olefine dagegen geht durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff in Aldehyde über, von denen sehr geringe Mengen den Reaktionsraum als solche verlassen können. Die Hauptmenge dieser Aldehyde unterliegt in der reduzierenden Atmosphäre des Syntheseraum, einer Wasserstoffanlagerung und wird als Alkohol unter den Reaktionsprodukten gefunden. Ein Teil der Aldehyde kann ferner übergehen in Säuren und Ester, teils nach bereits bekannten Reaktionen, teils wie wir gefunden haben unter dem Einfluss der sehr aktiven Synthesekatalysatoren. Diese Auffassung erklärt ^{zwanglos} die Anwesenheit ~~oder~~ sauerstoffhaltigen Verbindungen mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen im Molekül.

Die Bildung von Äthanol, bzw. Essigsäure und ihren Estern kann man sich durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff statt an höhere Olefine an das als Zwischenprodukt auftretende Methylenradikal vorstellen. Ebenso ist die Bildung von Methanol bzw. ~~Formaldehyd~~ Ameisensäure und deren Ester über Formaldehyd ohne Zwang verständlich, zumal Formaldehyd bei der Methanolsynthese bei höheren Temperaturen und Drücken als Zwischenprodukt nachgewiesen wurde. *Bei diesen Ausführungen soll nicht gesagt sein, dass nicht auch noch andere, direkt erhalten nicht näher bestimmte Nebenprodukte ebenfalls zu sauerstoffhaltigen Produkten führen können. Jedoch* Wir sehen also, dass die ~~geringen~~ mehr oder weniger grossen Mengen sauerstoffhaltiger Produkte, welche neben höheren Kohlenwasserstoffen bei der katalytischen Reduktion des Kohlenoxyds entstehen, in jedem Falle aus Folgereaktionen herrühren, und nicht, wie dies in der angelsächsischen Literatur vertreten wurde, die primär gebildeten Zwischenprodukte darstellen. In der Auffindung der Wassergasanlagerung an Olefine glauben wir eine neue ~~Stütze~~ Stütze für die Karbidtheorie erblicken zu können.

Oberhausen-Holten *Ich habe diese Erkenntnis vorausgesetzt, weil die Annahme der Ablehnung der Karbidtheorie für unsere Vorstellungen über die Wirkungsweise der Katalysatoren zutreffend ist.*

Wir müssen also annehmen, dass die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe eingeleitet wird durch eine Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung des Kohlenoxydmoleküls. Der analoge Vorgang bei der Ammoniaksynthese ist die Lockerung der Stickstoffbindung. Man hat nun wahrscheinlich machen können, dass die N_2 -Dissoziation am Katalysator den langsamsten Vorgang bei der Ammoniaksynthese darstellt. Nun sind sowohl der andere Reaktionsteilnehmer, nämlich der Wasserstoff, als auch die katalytisch wirkenden Grundmetalle wie z.B. Eisen usw. bei beiden Reaktionen die gleichen. ^{oder ähnlich} Es besteht daher wohl die Möglichkeit, dass auch bei der Kohlenwasserstoffsynthese der entsprechende Vorgang, nämlich die Kohlenoxydspaltung der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende ist. Jedenfalls spricht bisher nichts gegen diese Möglichkeit.

Im Gegenteil zahlreiche Beobachtungen lassen eine enge Parallellität zwischen der Kohlenwasserstoffsynthese einerseits und der als gesonderte Reaktion ausgeführten Spaltung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlendioxyd andererseits erkennen. Dies bezieht sich sowohl auf die Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur als auch von der Aktivität des Katalysators. Bemerkenswert ist hierbei, dass die Kohlenoxydspaltung eine besondere Temperaturabhängigkeit gerade in dem Temperaturgebiet zeigt, in welchem der betreffende Katalysator höhere Kohlenwasserstoffe zu bilden vermag. ~~In diesem Temperaturgebiet nehmen die Katalysatoren~~

Die nun folgen den Beobachtungen beziehen sich auf ~~die~~ ~~Kontaktkatalysatoren~~ Kobalt-Mehrstoff-Fällungskatalysatoren. Diese Art von Kontakten ist von uns bisher am eingehendsten untersucht und uns am besten bekannt. Meine Ausführungen werden sich daher im wesentlichen hierauf beschränken.

Derartige Kobaltkatalysatoren bilden höhere Kohlenwasserstoffe etwa zwischen 160 und 200°. In diesem Temperaturgebiet nehmen sie aus reinem Kohlenoxyd umso mehr Kohlenstoff und zwar mit deutlichen Unterschieden auf, je aktiver die betreffenden Katalysatoren für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe

sind. Oberhalb und unterhalb dieses Temperaturgebietes sind die Unterschiede in der Geschwindigkeit der Kohlenoxydspaltung viel geringer. Aus Beobachtungen von Bahr und Jessen aus dem Jahr 1930 geht hervor, dass es sich in diesem Temperaturbereich um die Bildung von Kobaltkarbiden handelt. Diese kommt nach einiger Zeit zum Stillstand und geht nicht, wie dies bei höheren Temperaturen der Fall ist, in eine fortlaufende Kohlenoxydspaltung unter Abscheidung von freiem Kohlenstoff über.

Modellversuche lassen vermuten, dass die gleichmässige Abhängigkeit der beiden Reaktionen unmittelbar zurückzuführen ist auf die Beschaffenheit des aktiven Grundmetalls. Dies zeigten Versuche, bei denen alle anderen Ursachen für Unterschiede in der Aktivität der untersuchten Katalysatoren ausgeschlossen waren, mit Ausnahme struktureller Veränderungen. Die hierfür benötigte künstliche Herabminderung der katalytischen Wirksamkeit lässt sich bei unseren Kobalt-Katalysatoren sehr leicht durch Temperaturbeanspruchung herbeiführen.

Bei einem Kobalt-Thorium-Kieselgur-Katalysator genügt es z.B., wenn man ihn, statt ihn unter bestimmten Bedingungen $3/4$ Stunde lang bei 350° zu reduzieren, 2 Stunden lang bei 450° mit Wasserstoff behandelt, um seine katalytische Wirksamkeit, insbesondere seine Lebensdauer, ~~verloren~~^{herab} merklich herabzusetzen. Die gleiche Temperaturbeanspruchung setzte den Umfang der Kohlenoxydspaltung im Gebiet der Synthesetemperaturen auf die Hälfte herab, so dass z.B. bei 180° in den ersten 24 Stunden statt 8% nur noch 4% Kohlenstoff bezogen auf Kobalt abgeschieden wurden.

Das angeführte Beispiel zeigt deutlich eine ausserordentliche Empfindlichkeit des an erwandten Katalysators gegen höhere Temperaturen. Diese Eigenschaft ist charakteristisch für unsere hochaktiven Fällungskatalysatoren. Sie muss bei der Herstellung derselben besonders berücksichtigt werden.

Die nähere Untersuchung dieser Temperaturempfindlichkeit vermag gewisse Aufschlüsse über die Struktur dieser Katalysatoren zu geben. Ein Vergleich gegenüber der Ammoniaksynthese zeigt z.B., dass die Ammoniak-Katalysatoren monate- und jahre-

Das angeführte Beispiel macht noch eine weitere bemerkenswerte Erscheinung deutlich, nämlich eine ausserordentliche ~~Temperatur~~ Empfindlichkeit derartiger Katalysatoren gegen höhere Temperaturen. Diese Eigenschaft ist besonders charakteristisch für unsere hochaktiven Fällungskatalysatoren. Sie muss bei der Herstellung derselben insbesondere auch bei der technischen Erzeugung genau berücksichtigt werden. Die nähere Untersuchung dieser Temperaturempfindlichkeit gab schliesslich wertvolle Aufschlüsse über die Struktur dieser Katalysatoren.

Ein Vergleich gegenüber den Verhältnissen bei der Ammoniak-synthese zeigt, dass die Ammoniak-katalysatoren Monate- und jahrelang bei Temperaturen von 300° und erheblich darüber unverändert gut wirksam sind. Bei unseren hochaktiven Kobaltkatalysatoren dagegen genügt schon die Erhitzung während Bruchteilen einer Stunde auf die vorgenannten Temperaturen, um eine merkliche und auf verschiedene Weise leicht nachweisbare Aktivitätsminderung herbeizuführen. Während sich also die Ammoniak-katalysatoren bei Temperaturen oberhalb von 300° STRUKTURELL im Gleichgewicht befinden, ist das bei unseren Synthesekontakten keineswegs der Fall. ~~und wir haben aus Grund und vornehmlich~~ ~~das was wir schon bei~~ ihre erheblich höherer katalytischer Wirkungen ~~haben~~. Sie müssen bei erheblich tieferen Temperaturen arbeiten und daher katalytisch wesentlich wirksamer sein. Die Voraussetzung dazu ist offenbar ein solcher Grad von Lockerung des aktiven Grundmetalls, wie er bei den höheren Temperaturen nicht mehr beständig ist.

Von allen Massnahmen, welche zu wirksamen Katalysatoren führen dürfte wohl die Fällung als Niederschläge aus Lösungen mit zu denjenigen gehören, welche die aktivsten Massen liefert. Was die Metalle der Eisengruppe angeht, so ist nach unseren Erfahrungen hier wiederum die Karbonatfällung ~~die wirksamste~~ diejenige, welche die wirksamsten Katalysatoren liefert. Wir haben die Vorgänge bei der Herstellung von Karbonatfällungen eingehend untersucht unter anderem ^{bei} der Geschwindigkeit. Das Ergebnis ist, dass alle diejenigen Massnahmen, welche sogleich bei der Entstehung des Niederschlages seine Koalition fördern, die Aktivität der daraus gewinnbaren Katalysa-

toren erhöhen. Ebenso ist ~~ist~~^{es} erforderlich den frisch koali-
gierten Niederschlag möglichst schnell und unverändert von
der Mutterlauge zu befreien und auszuwaschen. Man kann an-
nehmen, dass eine sehr schnell durchgeführte Karbonatfällung
mit gleichzeitiger Koalition des Niederschlages ein Maxi-
mum an ungeordneter Verteilung der Bestandteile ergibt, und
alle weiteren Massnahmen der Katalysatorherstellung lassen
erkennen, dass es darauf ankommt diesen Zustand ~~möglichst~~
~~maximal~~ durch die ver-
schiedenen nachfolgenden Arbeitsgänge hindurch bis in die
fertig reduzierte Masse möglichst unverändert zu erhalten.

Bei der Durchführung der Fällung selbst wird diesem Ziel
am besten entsprochen, ~~weil~~ indem man die siedende Lösung
der Nitrate in eine siedend heisse Sodalösung schnell ein-
laufen lässt, die Mutterlauge schnellstens abfiltriert und
mit heissem Wasser wäscht. Jede Abweichung hiervon hat sich
als ~~aktivitäts-~~schädigend erwiesen.

Die sich daran anschliessenden Arbeitsgänge der Trock-
nung und Formgebung sind zwar infolge ihres Einflusses auf
die physikalische Beschaffenheit der Katalysatormasse von Bedeutung,
beeinflussen aber die chemische Wirksamkeit nur unerheblich.
wenn man von extremen Massnahmen wie z. B. ~~starker~~ Verdichtung
durch Anwendung von hohem Druck absieht.

Von entscheidendem Einfluss auf die katalytische Wirksamkeit
ist dagegen die Durchführung der Reduktion mittels Wasser-
stoff. Hierbei sind deutlich drei verschiedene Abschnitte
zu unterscheiden, welche allerdings sowohl zeitlich als
auch in ihren Temperaturgrenzen mehr oder weniger in einan-
der übergehen. Zunächst muss die getrocknete und geformte
Masse auf die Reduktionstemperatur erhitzt werden, während
dieses Abschnittes wird das noch anwesende Wasser so wie der
Rest der Karbonatkohlensäure ausgetrieben. Zu Beginn des
zweiten Abschnittes, nämlich der eigentlichen Reduktion liegt
dann ~~im~~ im Falle des Kobalts ~~katalytischer~~ das Metall in Form
von Co^0 vor.

Es kommt also darauf an, die Reduktion bis zu einem ganz bestimmten Metallgehalt verlaufen zu lassen und dann abzubrechen. Umfang und Geschwindigkeit der Reduktion sind in bekannter Weise sehr von den physikalischen und chemischen Bedingungen abhängig, von der Temperatur, von der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs, von seinem Gehalt an Wasser und Kohlensäure, von der Schichtdicke usw. Man hat daher einen weiten Spielraum von Bedingungen innerhalb derer brauchbare Katalysatoren erhalten werden können. Wir konnten z.B. einen Kobalt-Thorium-Kieselgur-Kontakt mit schnell strömendem Wasserstoff bei 400° bereits in einer Minute zu 100% reduzieren und bei 250° in einer Stunde zu 85%, wenn die Schichtdicke nur 1 cm betrug. In dickeren Schichten ist die Reduktion an der Eintrittsseite des Wasserstoffs immer weiter fortgeschritten als an der Austrittsseite, weil der entstehende Wasserdampf stark hemmend wirkt. Daher erhält man aus dickeren Schichten immer ein Gemisch verschieden weit reduzierter Katalysatoren. Der Spielraum im Metallgehalt innerhalb welchem man keine Aktivitätsminderung feststellen kann, ist jedoch wie bereits erwähnt relativ gross. Daher liefert die Reduktion in extrem dünnen Schichten keinerlei besonders aktive Kontakte.

Allerdings könne ~~nur~~ Schichten von mehreren Metern Dicke, wie sie technisch wohl erwünscht wären, nicht ohne Nachteil angewendet werden, weil dann stärkere Temperaturschädigungen in der Nacherhitzungsperiode unvermeidbar sind.

Zahlreiche Versuche haben gezeigt, dass Änderungen der Zusammensetzung des Katalysators die Geschwindigkeit der Reduktion besonders stark beschleunigen oder verlangsamen können. Wenn man also nur bis zu einem bestimmten Metallgehalt reduzieren darf, um höchste Aktivität zu erzielen, so muss für jeden neuen Katalysator zunächst seine Reduzierbarkeit besonders ermittelt werden, um danach die für ihn optimalen Reduktionsbedingungen anwenden zu können. Diese Berücksichtigung der individuellen Reduzierbarkeit hat sich als

001015

~~000~~

eine der wichtigsten Bedingungen bei der Entwicklung neuer Katalysatoren erwiesen.

Bei der Untersuchung der Reduzierbarkeit macht sich nun der Einfluss des Trägers und der Aktivatoren bemerkbar.

Das bekannteste Mittel zur Herabsetzung der Reduktionstemperatur ist der Zusatz von Kupfer. Kupferhaltige Kobaltkontakte lassen sich ^{durch Behandeln mit Wasserstoff} bereits im Bereich der Synthesetemperatur auf ihre volle Aktivität bringen. Allerdings ist ihre Lebensdauer geringer als die der entsprechenden kupferfreien Kontakte.

Nickelkontakte sind erheblich leichter reduzierbar als Kobaltkontakte, natürlich bei sonst vergleichbarer Herstellung und Zusammensetzung. Daher werden Kobaltkatalysatoren wesentlich leichter reduzierbar, wenn man ihnen Nickel zusetzt.

Klare Abhängigkeiten der Reduzierbarkeiten wurden erkannt, von der Menge und Beschaffenheit der als Träger zugesetzten Kieselgur. Je grösser die Menge der Kieselgur ist, umso schwerer reduzierbar wird der Katalysator. Beispielsweise wurde Kobalt-Thorium ohne Träger bei 350° zu 90% reduziert. Wurden steigende Mengen einer lockeren Kieselgur zugesetzt, so sank der unter den gleichen Bedingungen erzielte Metallgehalt bei 100 Teilen Kieselgur auf 160%, bei 250 Teilen auf 50% und bei 500 Teilen auf 25% herab. Ferner wurde beobachtet, dass die Katalysatoren umso leichter reduzierbar werden, je mehr die verwendete Kieselgur zuvor durch Rösten oder Glühen gesintert wurde. Diese Wirkungen werden verständlich, wenn man sich vorstellt, dass ^{die} bei der Reduktion des einen Kobaltteilchens frei werdende Wärme die Reduktion benachbarter Teilchen umso mehr beschleunigen kann, je weniger die Kobaltmasse durch dazwischen gelagerte Kieselgur aufgelockert ist.

Aktivatoren können die Reduktion des Kobalts beschleunigen oder verlangsamen. Besonders gut untersucht haben wir die Verhältnisse beim Thorium und Magnesium, welche zu den wirksamsten Aktivatoren beim Kobalt zählen. Diese Oxide sind so schwer reduzierbar, dass sie sich nicht wie Kupfer, Zer-

oder dergleichen durch Sauerstoffübertragung an der Reduktion chemisch beteiligen. Infolgedessen ist ihre Wirkung z.B. in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge die gleiche wie bei der Kieselgur. Mit zunehmender Menge wird die Reduktion mehr und mehr erschwert. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass Katalysatoren, welche gleichzeitig Thorium und Magnesium in bestimmten Mengenverhältnissen enthalten, besonders charakteristische Eigenschaften aufweisen. Solche Kontakte zeigen gegenüber denjenigen, welche entweder nur Thorium oder Magnesium als Aktivatoren enthalten, gleichzeitig erhöhte Aktivität, erschwerte Reduzierbarkeit, erschwerte ~~Reduzier~~ Oxydierbarkeit, sowie ein grösseres Volumen nach der Fällung und im reduzierten Zustand.

Die besonders aktivierende Wirkung des Magnesiums beim Kobalt kann darauf beruhen, dass Magnesiumoxyd, mit 11,3 und Kobalt-2-Oxyd mit 11,6 nahezu das gleiche molekulare Volumen haben und eine lückenlose Reihe von Mischkontakten bilden. Für die bei der Ammoniak-Synthese verwendeten Eisen-Aluminiumoxyd-Katalysatoren wurde gefunden, dass Aktivierung nur dann eintritt, wenn sich leicht reduzierbare Mischkristalle bilden. Von diesem Befund abweichend haben wir also beobachtet, dass im Falle der Kobalt-Thorium-Magnesium-Kontakte dann die beste Aktivität erhalten wird, wenn die Kontakte am schwersten reduzierbar sind.

Die aktivierende Wirkung des Magnesiumoxyds und des Thoriumoxyds wird in beiden Fällen die von Störungs-substanzen sein, welche einer Vergrößerung des mittels der Fällung fein verteilten Kobalts entgegenwirken. Für das Thorium konnten wir in dieser Hinsicht eine ganz spezifische Wirkung nachweisen, nämlich den Schutz des Kobalts gegen den schädlichen Einfluss von Verunreinigungen.

Wie wir gefunden haben, kann die Aktivität von Kobaltkatalysatoren schon durch sehr geringen Mengen von gewissen Metallen erheblich herabgesetzt werden, wenn diese Metalle gleichzeitig mit dem Kobalt ausgefällt werden. Diese Wirkung haben vor allem Kalzium, Aluminium und Kupfer.

Die Schädigung tritt ein nach vollzogener Reduktion während der Nacherhitzung auf die Reduktions-Temperatur. Sie ist besonders stark, wenn mehrere derartiger Verunreinigungen gleichzeitig vorhanden sind kann bereits durch geringe Mengen von Thorium herabgesetzt werden. In dieser Beziehung konnte das Thorium bisher durch keinen anderen Aktivator ersetzt werden.

Die Aufklärung dieser Vorgänge war für die Grosstechnische Herstellung von Kobaltkatalysatoren von Bedeutung, weil damit klar gestellt wurde, welche Verunreinigungen aus den zu regenerierenden Kobaltlösungen entfernt werden müssen. Auch konnten wir aus der Erkenntnis der Temperaturempfindlichkeit infolge der Anwesenheit von Verunreinigungen eine abgekürzte Prüfung der Aktivität ableiten. Bei optimaler Reduktion macht sich die Wirkung der Verunreinigungen erst im Laufe einer längeren Betriebszeit bemerkbar, nach starker Temperaturbeanspruchung während oder nach der Reduktion jedoch schon nach kurzer Zeit. Daher überwachen wir unsere technische Produktion u. a. dadurch, dass wir aus den bereit gestellten Kobaltlösungen Probekatalysatoren herstellen und diese statt optimal verschärft reduzieren und dann auf ihre Aktivität untersuchen.

Die optimalen Reduktionstemperaturen für Kobalt-Mehrstoff Kieselgur-Fällungskatalysatoren liegen zwischen 300 und 400°C. Die strukturelle Beschaffenheit, welche die Katalysatoren bei diesen Temperaturen annehmen, ist bei dem um rund 150°C tieferen Synthesetemperaturen so stabil, dass sie sich im Laufe des Synthesebetriebs auch bei noch so langer Dauer nicht mehr verändert. ~~Man~~ Für diese Ansicht können mehrere Gründe geltend gemacht werden. Zunächst bleibt wie bereits erwähnt der Reduktionswert unverändert, wenn ~~man~~ der Katalysator zu Beginn der Synthese einen richtigen Metallgehalt hat. Sodann haben wir bei Modell~~katalysatoren~~ Katalysatoren, welche wir 1000 Stunden lang in inerter Gasatmosphäre bei Synthesetemperatur belassen haben, durch diese Behandlung keine Aktivitätsminderung feststellen können. In anderen Versuchsreihen haben

wir die Katalysatoren in schonenster Weise fraktioniert aufgelöst. Dabei ergab sich kein Unterschied in der Löslichkeit irgendeines Bestandteiles unmittelbar nach der Reduktion ^{oder} und nach langer Betriebsdauer, ~~als Synthesekontakte~~ Schliesslich konnten wir die Vorgänge, welche das allmähliche Erlahmen der Katalysatoren während der Synthese bewirken, so weitgehend aufklären, dass eine vollständige Wiederbelebung gelang, Letzteres wäre unmöglich, wenn das allmähliche Erlahmen auf nicht wieder zu behebende, strukturelle Veränderung, zurückzuführen wäre.

Was die Ursachen des allmählichen Erlahmens angeht, so sollen hier Vergiftungen durch Verunreinigungen im Gas unberücksichtigt bleiben, weil sie durch Anwendung reiner Gase bzw. durch Feinstreinigung technischer Gase vermieden werden können.

Als Ergebnis unserer eingehenden Untersuchungen können wir heute sagen, dass als Ursache des Erlahmens der Kobalt-Fällungs-Katalysatoren bei der Synthese höherer Kohlenwasserstoffe ausschliesslich Ablagerungen höher und höchstmolekularer bzw. fester Produkte aus Haupt- oder Nebenreaktionen anzusehen sind. Diese Produkte lassen sich in leicht und in schwer entfernbare unterscheiden. Die leicht entfernbaren Ablagerungen bestehen aus höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen von etwa 30 Kohlenstoffatomen im Molekül an aufwärts. Diese Paraffine lassen sich mehr oder weniger weit austragen:

1. durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln,
2. durch hydrierenden Abbau mittels Wasserstoff bei Synthesetemperaturen.

Durch wiederholte Anwendung derartiger Entparaffinierungen kann z.B. die Lebensdauer bei Normaldruck von rund 1 - 2 Monaten auf etwa 4 - 6 Monate bei Kobalt-Thorium-Katalysatoren verlängert werden. Die abgelagerten Paraffinmengen können beträchtlich sein. Sie betragen beispielsweise bei Kobalt-Thorium-Kontakten 200 - 500%, bezogen auf Kobalt, oder 100 - 150% bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

Während das Studium der Kohlenoxydhydrirungspaltung, der Temperaturempfindlichkeit und der Reduzierbarkeit uns Aufschlüsse über die Feinstruktur des aktiven Metalls gab, lieferte die eingehende Untersuchung der Paraffinbeladung Einblicke in die Makrostruktur des Katalysatorkornes, sowie in die Abhängigkeit der Syntheserichtung von der Art des Aktivators. Von den wichtigsten Aktivatoren begünstigt besonders das Thorium die Bildung und Ablagerung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen. Die gleiche Wirkung hat auch das Mangan. Das Magnesium hingegen bewirkt sehr deutlich eine Verschiebung der Siedelage zu leichten Produkten hin. Nicht nur die Menge der überhaupt gebildeten höhermolekularen Kohlenwasserstoffe ist erheblich geringer als bei Kobalt-Thorium-Kontakten. Vor allem ist die nach Hydrierungen verbleibende ~~Paraffinbeladung~~ Restparaffinbeladung verschwindend gering. Beispielsweise betrug nach 2300 Betriebsstunden und nach drei Hydrierungen die durch Hydrierung nicht mehr entfernbare Restbeladung bei einem Kobalt-Thorium-Kontakt 500%, bezogen auf Kobalt, und bei einem Kobalt-Magnesium-Kontakt nur 25%.

Grundsätzlich die gleichen Wirkungen zeigen die drei genannten Aktivatoren auch beim Nickel. Thorium und Mangan lenken die Synthese bevorzugt zu höheren Kohlenwasserstoffen. Das Magnesium hingegen begünstigt die Bildung leichterer Produkte so sehr, dass die Aktivierung des Nickels mit Magnesium zu besonders für die Methanbildung geeigneten Kontakten führt.

Von der physikalischen Beschaffenheit der verwendeten Kieselgur hängt der Verlauf der Paraffinbeladung wie folgt ab. Sowohl bei feinteiligen lockeren Guren, als auch bei durch Sinterung vergrößerter Kieselgur ist die anfängliche Gesamtbeladung unter sonst gleichen Umständen ungefähr gleich gross. Die Entparaffinierung mittels Hydrierung dagegen vermag bei der ^{feinteiligeren} ~~lockeren~~ Gur erheblich mehr Paraffin auszutragen, als bei der gesinterten, dementsprechend ist bei der letzteren die Restbeladung immer höher als bei der lockeren Gur, z.B. nach 1200 Betriebsstunden 300% gegen 200% und nach

2700 Stunden 400% gegen 250%.

Wir führen diese Unterschiede darauf zurück, dass die feinteiligere Gur durch grössere Auflockerung der Katalysatormasse die Fortbewegung der Reaktionsteilnehmer und der Produkte im Inneren des Katalysator-Kornes erleichtert. Man darf wahrscheinlich die Entfernbarekeit der Paraffinbeladung als ein Mass für die innere Zugänglichkeit ansehen.