

3448 - 30/5 01 - 1

Untersuchungen über die Wirkungsweise der

000044

Benzinkatalysatoren.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde  
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms - Universität zu Münster/Westf.

Vorgelegt von

Hermann Schirrmacher  
aus Köln - Riehl.

Vorg. protokoll 1936

Doc

A41

000042

I n h a l t s ü b e r s i c h t

<u>Einleitung:</u>	Seite 1
<u>Erster Teil: Untersuchungen über die Reduzierbarkeit von Benzinkatalysatoren und über die Beziehung zwischen Metallgehalt und Wirksamkeit.</u>	6 - 71
A. Katalysatoren mit Kobalt als Grundmetall.	10 - 47
1) Reine Kobalt-Kontakte mit und ohne Kieselgur.	10
2) Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakte mit und ohne Kieselgur.	13
3) Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakte mit Kupfer- Zusatz.	19
4) Einfluß der Trocknung auf die Reduzier- barkeit und Aktivität von Kobalt-Thori- umoxyd-Kontakten mit und ohne Kupfer.	24
5) Metallgehalt und Aktivität von verschie- denen Teilen der Kontaktschicht bei Kie- selgurhaltigen Kobalt-Katalysatoren.	26
6) Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs und der Reduktionsdauer auf den Metallgehalt und die Aktivität eines Kobalt-Kupfer-Thoriumoxyd-Kontaktes mit Kieselgur.	29
7) Kobalt-Kontakte mit Mangan-Zusatz.	32
8) Kobalt-Kontakte mit Aluminium-Zusatz.	35
9) Einfluß des Trägermaterials auf die Redu- zierbarkeit und Aktivität von Kobalt- Kontakten. Basisches Magnesiumcarbonat als Träger.	37

000043

- II -

10) Metallgehalt und Aktivität von noch nicht benutzten Kobalt-Kontakten nach Oxydation und erneuter Reduktion.	38
11) Bestimmung der Oxystufe von Kobalt-Kontakten vor und nach der Reduktion.	42
<b>B. Katalysatoren mit Nickel als Grundmetall.</b>	<b>47 - 68</b>
1) Reine Nickel-Kontakte mit und ohne Wieselour.	48
2) Nickel-Kontakte mit Thoriumoxyd-Zusatz.	50
3) Nickel-Kontakte mit Kupfer-Zusatz.	52
4) Nickel-Kontakte mit Silber-Zusatz.	53
5) Nickel-Kontakte mit Mangan-Zusatz.	59
6) Nickel-Kontakte mit Aluminium-Zusatz.	62
7) Nickel-Kontakte mit Aluminium- und Mangan-Zusatz.	63
<b>C. Katalysatoren mit Eisen als Grundmetall.</b>	<b>69 - 71</b>

Zweiter Teil : Untersuchungen über die bei der Kohlun von Benzinkatalysatoren mit Kohlenoxyd oder Synthesegas erhaltenen Carbide.

<b>A. Kohlun von Kobalt-Kontakten.</b>	<b>72 - 120</b>
1) Kohlun mit Kohlenoxyd.	76 - 91
2) Kohlun mit Mischgas.	82
<b>B. Kohlun von Nickel-Kontakten.</b>	<b>92 - 102</b>
1) Kohlun mit Kohlenoxyd	92
2) Kohlun mit Mischgas	92

000044

- III -

C. Kohlung von Eisen-Kontakten.	103 - 120
1) Kohlung mit Kohlenoxyd.	103 - 116
a) Kohlung eines reinen Eisen-Kontaktes (mit 0,25 % Kaliumcarbonat-Zusatz).	105
b) Kohlung eines Eisen-20 % Kupfer-Kontaktes (ohne Kaliumcarbonat-Zusatz).	108
c) Kohlung eines Eisen-20 % Kupfer-Kontaktes (mit 0,25 % Kaliumcarbonat-Zusatz).	109
2) Kohlung mit Mischgas.	116 - 120
Zusammenfassung:	120
Literaturübersicht:	123

Einleitung:

Als nach fast 9 jährigen Versuchen die Entwicklung der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei normalem Druck nach Franz Fischer und H. Tropsch<sup>1)</sup> zu einem gewissen Abschluß gelangt war, erschien es wünschenswert, den Mechanismus der Synthese durch eingehende Untersuchungen näher aufzuklären.

Es wäre zweifellos von großem Wert, wenn man gleich zu Beginn der Entwicklung eines katalytischen Prozesses genaue Kenntnis von den sich am Katalysator abspielenden Vorgängen hätte. Auf diese Art wäre die Heranzüchtung hochaktiver Kontakte wesentlich erleichtert und viele Mißerfolge könnten erspart bleiben. Leider bietet jedoch die Aufklärung des Mechanismus heterogener Gaskatalysen große Schwierigkeiten. Das beste Beispiel hierfür ist die Ammoniaksynthese. Obwohl dieses Verfahren seit 20 Jahren im großtechnischen Maßstab durchgeführt wird, ist es erst vor kurzer Zeit gelungen<sup>2)</sup>, einen Einblick in die Vorgänge an der Kontaktoberfläche zu erhalten.

Man muß heute annehmen, daß der Vorgang der Katalyse durch Zusammenwirkung physikalischer und chemischer Vorgänge zustande kommt, wobei sich keine scharfe Grenze zwischen physikalischer und chemischer Deutungweise ziehen läßt. Nach Taylor<sup>3)</sup> spielt sich die Katalyse an der Kontaktoberfläche ab; hier werden die Gase adsorbiert und schon allein durch die dabei stattfindende Konzentrationserhöhung wird die Reaktionsbeschleunigung zum Teil erklärlich. Auch der Umstand, daß die Oberfläche fester Körper die Möglichkeit gibt, die bei dem Zusammenstoß zweier Atome oder Mole-

000046

- 2 -

keln zu einer neuen Verbindung freiwerdende Energie aufzunehmen, kann eine gewisse Rolle spielen. Daneben ist der Aktivierungsvorgang in der Phasengrenzfläche dem gleichen Prozeß im Gasraum gegenüber begünstigt, da die monomolekulare heterogene Reaktion nur ungefähr 50 % der Aktivierungsenergie eines dimolekularen homogenen Zerfalls benötigt. Diese Hinweise geben aber noch keine ausreichende Erklärung für die spezifischen Eigenschaften der Katalysatoren. Sie wären als Deutung für die beschleunigende Wirkung der Kontakte nur ausreichend, wenn alle Gasvorgänge durch feste Oberflächen in vergleichbarer Weise beeinflußt würden. Dies ist aber nicht der Fall. Es muß demnach angenommen werden, daß neben den Veränderungen, die das Gas in der Phasengrenzfläche erfährt, in doppelter Hinsicht chemische Wirkungen stattfinden. So können z.B. in gewissen Fällen die adsorbierten Molekeln eine chemische Veränderung in Form einer Auflockerung der sterischen Hinderung erfahren; meistens aber wird sich der Katalysator durch die Bildung von nur vorübergehend beständigen, reaktionsfähigen Verbindungen an dem chemischen Gesamtprozeß beteiligen. Diese Zwischengebilde können dabei Stoffe sein, die auf normalem präparativem Wege, z.B. wegen ihrer kurzen Lebensdauer, nicht herstellbar sind.

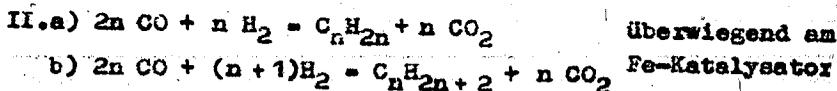
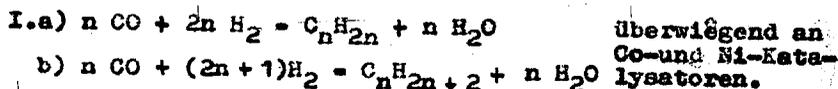
Nach Taylor<sup>3)</sup> ist der Kontakt selbst nicht an allen Stellen seiner Oberfläche gleichartig und gleichmäßig wirksam, sondern es sind von ihrer Umgebung unterschiedliche Bezirke, die sogenannten aktiven Zentren, vorhanden. An ihm<sup>an</sup> erfolgen die Reaktionen bevorzugt. Schwab und Zorn<sup>4)</sup> stellten fest, daß diese aktiven Stellen nicht an der Oberfläche des Katalysators liegen müssen. An frisch hergestellten

000047

Skelettkontakten, wie sie von Frans Fischer und K. Meyer<sup>5)</sup> für die Benzinsynthese verwandt wurden, führten Schwab und Zorn den Nachweis, daß bei dieser Art von Katalysatoren die aktiven Zentren in Innern der Körner liegen und für die Gase nur durch Diffusion zugänglich sind. In diesem Fall ist also die Diffusion durch die Poren für die Reaktion geschwindigkeitsbestimmend (Diffusionskinetik).

Die Wirksamkeit von Kontakten kann erfahrungsgemäß durch bestimmte Zusätze, sogenannte Aktivatoren, beträchtlich erhöht werden. Die Wirkungsart dieser Aktivatoren ist an dem für die Ammoniaksynthese benutzten Eisen-Aluminiumoxyd-Katalysator eingehend studiert worden. Wyckhoff und Crittenden<sup>6)</sup> sowie R. Brill<sup>7)</sup> vermuten, daß das Aluminiumoxyd die aktiven Stellen konserviert und so eine Rekristallisation verhindert. Nach Eckells<sup>8)</sup> Untersuchungen ist eine Änderung der Gitterstruktur einer der Hauptfaktoren für die katalytische Aktivität und diese Änderung soll durch das Aluminiumoxyd begünstigt werden. Auch Audibert und Raineau<sup>9)</sup> kommen zu der gleichen Auffassung.

Die Kenntnisse über die physikalischen Vorgänge am Katalysator während der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff sind noch äußerst gering. Über den chemischen Mechanismus der Synthese höherer Kohlenwasserstoffe kann man sich dagegen schon bestimmte Vorstellungen machen. Die Bruttoreaktionen des Prozesses lauten:



000048

- 4 -

Bei dem Reaktionstypus I wird der Sauerstoff des Kohlenoxyds vorwiegend als Wasser erhalten; dieser Reaktionsverlauf tritt bei den Kobalt- und Nickel-Katalysatoren auf. Die Eisen-Kontakte bewirken dagegen hauptsächlich eine Überführung des Kohlenoxydsauerstoffs in Kohlendioxyd (Reaktionstyp II). Wie die Unterteilung a und b zum Ausdruck bringt, treten dabei in allen Fällen sowohl gesättigte als auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe auf.

Schon in ihren ersten Veröffentlichungen über die Benzinsynthese erörterten Franz Fischer und Tropsch<sup>10)</sup> die Frage nach den wahrscheinlichen Zwischenprodukten, über die das Kohlenoxyd am Katalysator in ein Gemisch von höheren Kohlenwasserstoffen umgewandelt wird. Nach ihnen bilden sich zunächst aus Kohlenoxyd und Metall Carbide. Es wird dabei noch nicht entschieden, ob es sich um Verbindungen vom Typus des Zementits  $Fe_3C$  oder um kohlenstoffreichere unbeständige Carbide handelt, wenn auch das Auftreten der letzteren wahrscheinlich ist. Im weiteren Verlauf der Reaktion soll der Carbidkohlenstoff durch den Wasserstoff in Form von  $CH_2$ -Radikalen herausgelöst werden. Diese Radikale polymerisieren sich dann und werden endlich zum fertigen Kohlenwasserstoff hydriert. Bei dieser Theorie ist also Grundbedingung, daß sich die Polymerisation schneller als die Hydrierung vollzieht, da sonst nur Methan entstehen kann.

Eine Reihe von Autoren haben sich schon mit der Frage nach der Art der als Zwischenprodukte vermutlich auftretenden Carbide befaßt. Sie sollen an einer anderen Stelle der Arbeit noch kritisch besprochen werden. Daß sie nicht alle zu dem gleichen Ergebnis gelangt sind, wird wohl haupt-

000049

- 5 -

sächlich durch die Verschiedenheit der angewandten Katalysatoren und durch die Nichteinhaltung der für die Synthese vorgeschriebenen Optimalbedingungen verursacht worden sein.

Die vorliegende Arbeit soll ein Beitrag zur Kenntnis der Wirkung von Benzinkatalysatoren sein. Der erste Teil befaßt sich mit der Reduzierbarkeit der Kontakte und mit der Untersuchung, in welchem Reduktionszustand aktive Katalysatoren von verschiedener Zusammensetzung zu Beginn der Synthese vorliegen. Im zweiten Teil wird die Art der Einwirkung von Kohlenoxyd bzw. Synthesegas ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ ) auf reduzierte und nicht reduzierte Kontakte beschrieben.

Erster Teil:Untersuchungen über die Reduzierbarkeit von Benzinkatalysatoren und über die Beziehung zwischen Metallgehalt und Wirksamkeit.

Bei den zur Synthese von flüssigen Kohlenwasserstoffen nach dem Verfahren von Franz Fischer und H. Tropsch<sup>1)</sup> entwickelten Katalysatoren ist in den meisten Fällen eine Wasserstoffbehandlung zwecks Reduktion nötig, um bei möglichst niedrigen Temperaturen eine hohe Aktivität zu erzielen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß zu jeder Klasse von Katalysatoren eine bestimmte Reduktionstemperatur und Reduktionsdauer gehören und daß bei einer Abweichung von diesen Optimalbedingungen die Wirksamkeit und damit die Ausbeute an flüssigen Produkten / obm Synthesegas abnimmt. Unter den üblichen Reduktionsbedingungen war es unwahrscheinlich, daß ein Kontakt zu Beginn der Synthese 100 %ig als Metall vorliegt; aber die Beobachtungen bezüglich der Reduktionsverhältnisse machten es augenscheinlich, daß ein Mindestgehalt an Metall vorhanden sein muß, wenn der Kontakt für die Benzinsynthese geeignet sein soll. Die genaue Kenntnis dieses Metall-Mindestgehaltes ergäbe dann eine schnelle und bequeme Prüfungsmethode, um z.B. bei der Herstellung von Kontakten mit bekannter Zusammensetzung ohne großen Zeitverlust feststellen zu können, ob der betreffende Katalysator aktiv oder inaktiv ist, und weiter wäre es dann auch möglich, die optimalen Reduktionsbedingungen für die betreffende Kontaktmischung zu bestimmen,

um dadurch vielleicht noch höhere Ausbeuten erzielen zu können.

Der Zweck des ersten Teils der vorliegenden Arbeit war, den Metallgehalt der verschiedensten Benzin-Katalysatoren unter den verschiedensten Reduktionsbedingungen zu ermitteln, den Einfluß der einzelnen Kontaktkomponenten festzustellen und, wenn möglich, eine Gesetzmäßigkeit zwischen Reduktionszustand und Aktivität zu finden.

#### Versuchsordnung:

Zur Bestimmung des Metallgehaltes der Katalysatoren wurden jeweils 2 g Kobalt, Nickel oder Eisen angewandt. Der durch Fällung mit Soda oder Pottasche hergestellte und bei 105°C getrocknete Katalysator wurde in einem Kontaktrohr von 14 - 15 mm lichter Weite auf eine Schichtlänge von 15 cm verteilt und in einem normalen Benzinofen<sup>11)</sup> auf die jeweils gewünschte Temperatur erhitzt. Katalysatoren, die Kupfer enthielten, wurden vor der Reduktion 2 Stunden mit Luft (4 l/Std. Strömungsgeschwindigkeit) bei 210°C getrocknet. Durch diese Maßnahme wurde verhindert, daß der Wasserstoff zu Beginn der Reduktion durch Wasserdampf, welcher aus der dem Kontakt noch anhaftenden Wassermenge stammte, verdünnt wurde; wie später gezeigt werden soll, wirkt sich bei der Reduktion von kupferhaltigen Kontakten eine Verdünnung des Wasserstoffs durch Wasserdampf ungünstig aus. Die zum Trocknen verwandte Luft wurde mit Calciumchlorid von Feuchtigkeit befreit und mit Silicagel gereinigt. Der zur Reduktion benutzte Wasserstoff passierte zwecks Herausnahme der Schwefelverbindungen ein Zehn-

000052

Kugelrohr mit Kaliumferricyanid-Lösung und einen Turm mit aktiver Kohle. Eine Vertrocknung des Wasserstoffs fand im allgemeinen nicht statt, da festgestellt wurde, daß sie keinen Einfluß auf die Versuchsergebnisse hatte. Die Reduktionsgeschwindigkeit war, wenn kein anderer Wert angegeben ist, 6 l/Std.; welchen Einfluß die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit auf den Metallgehalt hat, wird im Laufe dieser Arbeit noch besprochen werden.

Nach der Reduktion wurde der Kontakt im Kohlendioxid-Strom auf Zimmertemperatur abgekühlt. Da alle reduzierten Katalysatoren stark pyrophor sind, mußte jeglicher Luft-sauerstoff sorgfältigst ausgeschlossen werden; das Kohlendioxid wurde, bevor es mit dem Kontakt in Berührung kam, bei 360°C über reduziertes Kupfer geleitet und sämtliche Arbeiten, auch mit dem abgekühlten Kontakt, wurden in einer Atmosphäre von sauerstoffreiem Kohlendioxid verrichtet, so daß eine nachträgliche Oxydation der reduzierten Katalysatoren ausgeschlossen war. Die reduzierten Kontakte wurden aus dem Kontaktrohr in ein mit Kohlendioxid ausgespültes Zersetzungsgefäß von ungefähr 24 cm Höhe und 3 cm Durchmesser, das mit einem Gasentweichungsrohr versehen war, gefüllt (siehe Abb. 1). Es wurde dann verdünnte 5n-Salzsäure zugegeben und der Zersetzungskolben so lange vorsichtig erhitzt, bis kein Reaktionsgas mehr entstand. (Der Einfluß schwächerer Säuren wird später geschildert.) Das Gas wurde in einem umgekehrt aufgehängten Scheidetrichter über 5n Salzsäure aufgefangen, wobei als Absperrgefäß eine Porzellanschale diente. Aus dem Scheidetrichter konnte das Reaktionsgas nach Belieben in einen Gasometer

000053

von 2 l Inhalt gesaugt werden; auch hier wurde 5n Salzsäure als Sperrflüssigkeit verwendet.

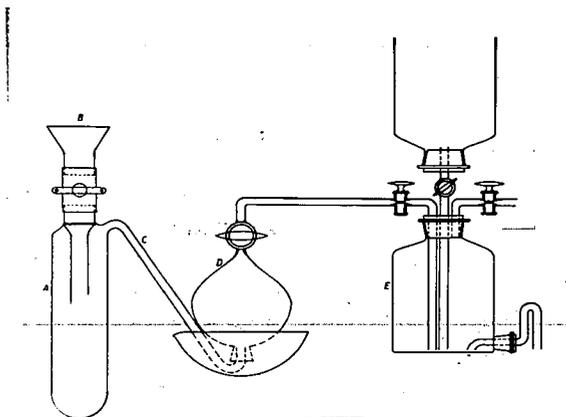


Abb. 1: Zersetzungsapparatur zur Bestimmung des Metallgehaltes von Kontakten.

A = Zersetzungsgefäß; B = Einfüllrohr für Kontakt und Salzsäure; C = Gasentweichungsrohr; D = Scheidetrichter zum Auffangen des Gases; E = Gasometer.

Die Gesamtgasmenge wurde gemessen und eine Probe hiervon analysiert. Aus der auf norm umgerechneten Menge Wasserstoff im Reaktionsgas und der Menge, die aus 2 g Kobalt, Nickel oder Eisen theoretisch entstehen kann, wurde der Metallgehalt in Prozenten berechnet.

Durch einen Blindversuch wurde die oben beschriebene Methode auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Zu diesem Zweck wurden 2 g eines Kobalt - 2 % Kupfer - 18 % Thoriumoxyd-Kontaktes 2 Stunden bei 210°C mit Luft getrocknet und anschließend mit Salzsäure zersetzt; das Reaktionsgas enthielt keinen Wasserstoff, ein Beweis dafür, daß der nicht

000054

- 10 -

mit Wasserstoff behandelte Kontakt sich ohne Wasserstoffentwicklung in verdünnter Salzsäure auflöst.

Die in den Tafeln angegebenen Kontraktionen wurden mit einem Synthesegas<sup>12)</sup> ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ ) erzielt, das aus 29 Teilen Kohlenoxyd und 58 Teilen Wasserstoff bestand

#### A. Katalysatoren mit Kobalt als Grundmetall.

##### 1) Reine Kobalt-Kontakte:

Um bei den Mehrstoffkatalysatoren den Einfluß der einzelnen Komponenten auf die Reduzierbarkeit und die Aktivität untersuchen zu können, wurde zunächst ein reiner Kobalt-Kontakt aus Kobaltnitrat durch Fällung mit Natriumcarbonat in der Siedhitze hergestellt und nach der oben beschriebenen Methode der Metallgehalt unter verschiedenen Reduktionsbedingungen bestimmt. Gleichzeitig wurde geprüft, welche <sup>+</sup>Wirksamkeit (Messung der Gasvolumen-Kontraktion) bei einer bestimmten Versuchstemperatur erreichbar war. Da Kieselgur als Trägersubstanz hinsichtlich der Aktivierung von Benzinkatalysatoren eine bedeutende Rolle spielt, wurden kieselgurhaltige und kieselgurfreie Kontakte auf Metallgehalt untersucht. Das Verhältnis Metall : Kieselgur betrug 1 : 1. Die Ergebnisse sind in Tafel 1 und in Abb. 2 zusammengestellt. Sie zeigen den bedeutenden Unterschied zwischen dem Kontakt mit Kieselgur und dem ohne Träger. Der Katalysator ohne Träger läßt sich weitgehender reduzieren und zwar schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen; von  $350^\circ\text{C}$  ab (Versuch 4) findet eine quantitative Reduktion zu Metall statt. Bei höheren Reduktionstemperaturen kann man jedoch mit bloßem Auge eine starke Sinterung

000055

- 11 -

deutlich erkennen, die sich auch dadurch äußerte, daß die Zersetzung mit Salzsäure nur sehr langsam erfolgte.

T a f e l 1.

Abhängigkeit des Metallgehaltes und der Aktivität reiner Kobalt-Kontakte mit und ohne Kieselgur von der Reduktionstemperatur. Reduktionsdauer: 5 Std.

Nr	Katalysator	Reduktions- temp. °C	Metallge- halt in %	Kontraktion in % bei		
				200°	225°	250°
1		210	20,4	22	50	58
2	Co, <u>ohne</u>	250	66,8	-	-	-
3	Kieselgur	300	91,6	15	41,6	44
4		350	100,0	4	18,2	35,5
5		400	100,0	-	-	-
6		450	100,0	0	0	7,4
7		210	1,5	7		
8	Co, <u>mit</u>	250	6,0	-		
9	Kieselgur	300	21,2	20		
10		350	35,0	30		
11		400	52,3	-		
12		450	62,8	24		

Infolge der durch die Sinterung bedingten Verringerung der aktiven Oberfläche sinkt daher die Aktivität mit steigender Reduktionstemperatur trotz des hohen Metallgehaltes bis auf 0 % bei einer Versuchstemperatur von 200°C und 225°C (Versuch 1 - 6). Die bei höheren Versuchstemperaturen erhaltenen Umsätze sind ebenfalls aus Tafel 1 ersichtlich. Die günstigste Reduktionstemperatur für den trägerfreien Kontakt lag bei 210°C (Versuch 1), wenn auch bei allen Versuchen nur eine ganz geringe Ölbildung auftrat. Der kieselgurhaltige Kobalt-Kontakt läßt sich viel schwieriger reduzieren, was auch schon an der Farbe des Katalysators erkennbar ist, denn nach einer Reduktion bei 250°C z.B. (Versuch 8) hat der Kontakt noch eine violett-blaue Farbe,

000056

- 12 -

während der kieselgurfreie Katalysator (Versuch 2) bereits vollkommen schwarz aussieht. Bei dem Kobalt-Kontakt mit Kieselgur steigt die Wirksamkeit mit der Reduktionstemperatur und dem Metallgehalt an (Versuch 7 - 10); erst bei einer Reduktionstemperatur von  $450^{\circ}\text{C}$  (Versuch 12) macht sich eine geringe Abnahme der Aktivität bemerkbar. Weiter geht aus Tafel 1 hervor, daß der bei  $210^{\circ}\text{C}$  reduzierte Katalysator ohne Träger (Metallgehalt 20,4 %) aktiver ist als der mit Kieselgur; entsprechend hatte der letztere nur einen Metallgehalt von 1,5 % (Versuch 7).

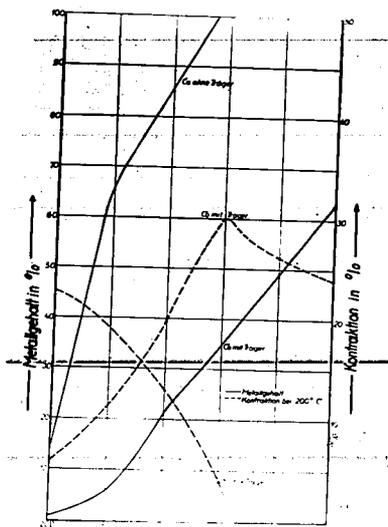


Abb. 2: Abhängigkeit des Metallgehaltes und der Aktivität reiner Kobalt-Kontakte mit und ohne Kieselgur von der Reduktionstemperatur.

Die Kieselgur verhindert demnach einerseits eine zu weitgehende Reduktion und andererseits schützt sie den

Kontakt vor der Sinterungserscheinung. Durch den Zusatz des inerten Trägermaterials wird das Kobaltoxyd verdünnt. Die Reduktionswärme verteilt sich hierdurch auf einen größeren Raum, so daß die Temperatur im Kontakt mit Kieselgur wesentlich niedriger ist als im trägerfreien Katalysator.

2) Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakte mit und ohne Kieselgur

Sowohl Nickel-Kontakte<sup>13)</sup> als auch Kobalt-Kontakte<sup>14)</sup> lassen sich durch einen Zusatz von Thoriumoxyd aktivieren. Diese Aktivierung äußert sich vor allem dadurch, daß die optimale Versuchstemperatur erniedrigt werden kann. Dies bedingt eine Steigerung der Aktivität, denn die Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen ist um so höher, je niedriger die Betriebstemperatur gehalten werden kann<sup>15)</sup>.

Die Kobalt-Thoriumoxyd-Katalysatoren erreichen aber erst ihre hohe Wirksamkeit, wenn sie bei mindestens 350°C 5 Stunden mit Wasserstoff reduziert werden<sup>14)</sup>. Wählt man eine Reduktionstemperatur von nur 300°C oder darunter, so erzielt man nur geringe Umsätze; selbst nach einer 24 stündigen Reduktionszeit bei 300°C beträgt die Ausbeute an flüssigen Produkten nur 25 % im Vergleich zu derjenigen, die man nach einer 5 stündigen Reduktion bei 350°C erhält.

Es wurde nun untersucht, wie weit sich ein Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakt bei verschiedenen Temperaturen reduzieren läßt und wie sich die Aktivität mit dem Metallgehalt ändert.

Hergestellt wurden diese Katalysatoren in der üblichen Weise aus den Nitraten durch Fällung mit Kaliumcarbonat in der Hitze; der Thoriumoxyd-Gehalt betrug 18 % und als Träger diente Kieselgur im Verhältnis Metall : Kiesel-

000058 gur - 1 : 1. Die gefundenen Werte zeigt Tafel 2.

T a f e l 2.

Abhängigkeit des Metallgehaltes und der Aktivität von der Reduktionstemperatur bei Co - 18 % ThO<sub>2</sub>-Kontakten mit Kieselgur als Träger.

Nr	Katalysator	Reduktions- temperatur C	Redukti- onsdauer in Std.	Metall- gehalt in %	Versuchstem- peratur in C	Kontrak- tion in %
1	Co auf Kiesel- gur	350	5	35,0	200	30
2	Co - 18 % ThO <sub>2</sub> I	350	5	27,4	195	74
3	Co - 18 % ThO <sub>2</sub> II	350	5	26,2	196	74
4		210	5	0,2	196	0,0
5		300	5	4,5	196	12,4
6	Co - 18 % ThO <sub>2</sub> III	350	5	14,7	196	58
7		350	10	21,5	-	-
8		350	20	27,1	196	72
9		400	5	41,4	-	-
10		400	13 1/2	50,6	196	75
11		450	5	61,3	196	68

Tafel 2 zeigt zunächst den aktivierenden Einfluß des Thoriums. Während ein reiner Kobalt-Kontakt nach einer Reduktion bei 350°C (Versuch 1) nur eine Kontraktion von 30 % aufwies, stieg diese bei gleicher Reduktionszeit durch Thorium-Zusatz auf über 70 % an (Versuch 2 und 3). Aus den Versuchen 4 - 11 geht hervor, daß der Metallgehalt eines Kobalt-Thoriumoxyd-Kontaktes mit der Reduktionstemperatur ansteigt; in analoger Weise erhöht sich die Aktivität. Eine Reduktionstemperatur von 450°C (Versuch 11) bewirkt allerdings schon eine Schädigung trotz des Metallgehaltes.

000059

von 61 %. Bei Temperaturen unter  $350^{\circ}\text{C}$  (Versuch 4 und 5) wird nur ein geringer Metallgehalt erzielt; entsprechend sind diese Kontakte nahezu inaktiv. Trotz genauer Einhaltung aller Herstellungsbedingungen gelingt es nicht immer, Katalysatoren mit der gleich guten Wirksamkeit zu erhalten. Der Kontakt III z.B. hatte nach einer 5 stündigen Reduktion bei  $350^{\circ}\text{C}$  nur eine Kontraktion von 58 % bei einem Metallgehalt von 14,7 % (Versuch 6). Erhöhte man aber die Reduktionszeit auf 20 Stunden (Versuch 8), so stieg der Metallgehalt auf 27,1 % und die Kontraktion auf 72 %. Es ist demnach möglich, die Leistungsfähigkeit eines Kontaktes, der nach einer normalen Reduktionszeit von 5 Stunden noch nicht seine optimale Wirksamkeit erreicht hat, durch längere Reduktionszeit zu verbessern. Bei einer Reduktionstemperatur von  $400^{\circ}\text{C}$  erzielt man wohl einen höheren Metallgehalt, aber keine wesentlich bessere Aktivität (Versuch 10). Im allgemeinen werden mit einem Kobalt - 18 % Thoriumoxyd-Kontakt bei einer Kontraktion von über 70 % etwa 100 g flüssige Produkte/cbm Mischgas gebildet.

---

Bei einem Vergleich der Tafel 2 mit Tafel 1 erkennt man den reduktionshemmenden Einfluß des Thoriums bei Reduktionstemperaturen bis zu  $350^{\circ}\text{C}$ , während bei höherer Temperatur ein Thorium-Zusatz keinerlei Wirkung mehr hat.

Es wurden sodann Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakte ohne Kieselgur auf ihre Reduzierbarkeit und Aktivität untersucht. Diese Katalysatoren ließen sich, analog wie ein reiner Kobalt-Kontakt ohne Träger, leichter als die Kieselgurhaltigen Kontakte reduzieren.

000060

T a f e l 3.

Abhängigkeit des Metallgehaltes und der Aktivität von der Reduktions-  
temperatur bei Co - 18 % ThO<sub>2</sub>-Kontakten ohne Kieselgur.

Nr	Reduktions- temperatur °C	Reduktions- dauer in Std.	Metall- gehalt in %	Versuchs- temperatur °C	Kontrak- tion in %	Flüssige Produkte g/cba Mischgas
1	250	5	13,6	196	40,0	-
2	300	5	59,3	196	73,3	93
3	350	5	95,9	-	-	-
4	350	20	100,0	200	65,7	76

Wie Tafel 3 zeigt, erlangten die Kobalt - 18 % ThO<sub>2</sub>-  
Kontakte ohne Kieselgur bereits nach einer 5 stündigen Re-  
duktion bei 300°C ihre optimale Wirksamkeit (Versuch 2);  
eine höhere Reduktionstemperatur (Versuch 4) hatte einen  
schädigenden Einfluß auf die Aktivität. Nach einer 20 stün-  
digen Reduktion bei 350°C z.B. lag das Kobalt schon voll-  
kommen als Metall vor und der Katalysator war infolge der  
eingetretenen Sinterung nicht so aktiv, als wenn er nur  
bei 300°C reduziert wurde.

Nickel-Thoriumoxyd-Kontakte<sup>13)</sup> und Kobalt-Thoriumoxyd-  
Kontakte<sup>14)</sup> müssen nach der Fällung mit Kaliumcarbonat mehr-  
mals mit heißem Wasser gewaschen werden, um sie von dem  
überwüchsigen Alkali zu befreien, denn nur so kann man  
Katalysatoren mit hoher Wirksamkeit erzielen. Wie wirkt  
sich nun eine verschiedenartige Behandlung nach der Fällung  
auf die Reduzierbarkeit und die Aktivität eines Kobalt -  
- 18 % Thoriumoxyd-Kontaktes aus ? Das Ergebnis dieser  
Untersuchung zeigt Tafel 4. Die Reduktionstemperatur betrug

090061

bei allen Kontakten 350°C; die Reduktionsdauer war 5 Stunden.

T a f e l 4.

Einfluß der verschiedenartigen Behandlung nach der Fällung auf die Reduzierbarkeit und die Aktivität eines Co - 18 % ThO<sub>2</sub>-Kontaktes mit Kieselgur.

Reduktionsdauer: 5 Std.

Reduktionstemperatur: 350°C

Nr	Art der Behandlung nach der Fällung	Metallgehalt in %	Versuchstemperatur °C	Kontraktion in %
1	nicht gewaschen	4,7	195	2,7
2	1 mal heiß gewaschen	12,0	195	47,5
3	6 mal heiß gewaschen	26,2	196	74,0
4	Nach der Fällung 3 Stunden mit dem überschüssigen Alkali in der Wärme stehen lassen; dann 6 mal heiß gewaschen	27,4	195	74,0
5	6 mal kalt gewaschen	15,0	195	58,5

Nach Tafel 4 läßt sich ein nicht ausgewaschener Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakt schlecht reduzieren und ist nahezu inaktiv (Versuch 1). Ein einmaliges Auswaschen (Versuch 2) mit heißem Wasser verbessert bereits die Reduzierbarkeit und damit die Aktivität wesentlich, während sich der Katalysator nach 6 maligem heißem Waschen (Versuch 3) normal reduzieren läßt und seine optimale Wirksamkeit erreicht. In Versuch 1 - 3 wurden die Kontakte sofort nach der Fällung abgenutzt. Wie Versuch 4 zeigt, ist dieses nicht nötig, denn die Reduzierbarkeit und Aktivität ist nicht gemindert worden, obwohl der Katalysator erst 3 Stunden nach der Fällung abgesaugt und gewaschen wurde. Daß

000062

ein Auswaschen mit kaltem Wasser nicht genügt, erkennt man aus Versuch 5, denn dieser Kontakt hat infolge einer nicht genügenden Auswaschung des Alkalis nach einer 5 stündigen Reduktion bei  $350^{\circ}\text{C}$  nur einen Metallgehalt von 15,0 % und eine Kontraktion von 58,5 %.

Wie später noch dargelegt werden soll, ist bei Nickel Kontakten <sup>16)</sup> eine Reduktion mit ammoniakhaltigem Wasserstoff von besonders günstigem Einfluß auf die erreichbare Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen. Bei Kobalt-Thorium-Kontakten <sup>17)</sup> können dagegen keine besseren Ausbeuten erzielt werden, wenn man - anstatt mit reinem Wasserstoff - mit ammoniakhaltigem Wasserstoff reduziert. Es wurde deshalb untersucht, wie sich eine Reduktion mit ammoniakhaltigem Wasserstoff auf den Metallgehalt von Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakten auswirkt. Zu diesem Zweck passierte der Wasserstoff vor dem Eintritt in das Kontaktrohr eine Waschflasche mit konzentrierter Ammoniaklösung. Es konnte festgestellt werden, daß die mit Ammoniak/Wasserstoff reduzierten Kontakte einen größeren Metallgehalt aufwiesen als die nur mit Wasserstoff behandelten Vergleichskatalysatoren (Tafel 5). Trotz des höheren Metallgehaltes bei einer Reduktion mit ammoniakhaltigem Wasserstoff war die Leistungsfähigkeit dieser Kontakte nahezu gleich (Tafel 5, Versuch 2) Auf welche Weise das Ammoniak die Reduktion des Kobalts zu Metall begünstigt, muß dahin gestellt bleiben. Tafel 5 veranschaulicht die gefundenen Resultate.

000063

- 19 -

T a f e l 5.

Einfluß des Ammoniaks auf die Reduzierbarkeit und die Aktivität von kieselgurhaltigen Co - 18 % ThO<sub>2</sub>-Kontakten.

Reduktionsdauer: 5 Std.

Nr	Reduziert mit	Reduktions-temperatur °C	Metallgehalt in %	Kontraktion in % x)	Flüssige Produkte g/cbm Mischgas x)
1	H <sub>2</sub>	300	4,5	-	-
	H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	300	7,4	-	-
2	H <sub>2</sub>	350	26,2	72	93,8
	H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	350	30,2	69	86,5
3	H <sub>2</sub>	400	66,2	-	-
	H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	400	72,7	-	-

x) Kontraktion und Ausbeuten nach Franz Fischer und H. Koch.

3) Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakte mit Kupfer-Zusatz.

Bei den bisher erwähnten Kupfer-freien Kobalt-Kontakten war eine verhältnismäßig hohe Reduktionstemperatur erforderlich, um den notwendigen Reduktionszustand und damit die optimale Wirksamkeit der Kontakte zu erreichen. In vielen Fällen ist es jedoch wünschenswert, den Katalysator bei niedriger Temperatur zu reduzieren, z.B. dann, wenn er in demselben Kontaktapparat reduziert werden soll, in welchem nachher die Benzinsynthese durchgeführt wird. Eine wesentliche Erniedrigung der Reduktionstemperatur kann durch den Zusatz von Kupfer erreicht werden<sup>18)</sup>. Man muß

000064

- 20 -

daher annehmen, daß durch den Kupfer-Zusatz die Reduktion des Kobaltoxydes schon bei niedriger Temperatur eingeleitet wird.

Wie ein Kupfer-Zusatz die Reduzierbarkeit und die Aktivität von Kobalt-Kontakten beeinflusst, zeigt Tafel 6.

T a f e l 6.

Einfluß des Kupfers auf die Reduzierbarkeit und die Aktivität von Kobalt-Kontakten auf Kieselgur.

Nr	Katalysator	Reduktions- temperatur C	Redukti- onsdauer in Std,	Metall- gehalt in %	Versuchs- tempera- tur C	Kon- trak- tion in %
1	Co	210	5	1,5	201	7
2	Co - 2 % Cu	210	5	34,8	200	47
3	Co - 18 % ThO <sub>2</sub>	210	5	0,2	180	0,0
4	Co - 2 % Cu - 18 % ThO <sub>2</sub>	210	5	20,0	180	73
5	Co - 2 % Cu - 18 % ThO <sub>2</sub>	210	16	28,1	186	79,1
6	Co - 10 % Cu - 18 % ThO <sub>2</sub>	210	16	41,7	181	75
7	Co - 2 % Cu - 18 % ThO <sub>2</sub>	210	5	2,0	180	0,0
8	Co - 18 % ThO <sub>2</sub>	350	5	26,2	196	74,2
9	Co - 2 % Cu - 18 % ThO <sub>2</sub>	350	5	40,3	200	43,2

Die Ergebnisse der Tafel 6 zeigen, daß sich ein Kobalt-Kontakt durch Zusatz von Kupfer leichter reduzieren läßt als ohne Kupfer-Zusatz (Versuch 1 und 2, 3 und 4, 8 und 9) und daß ein steigender Kupfergehalt die Reduktion des Kobaltoxydes zum Metall unter gleichen Reduktionsbedingungen begünstigt. (Versuch 5 und 6). Bei einem reinen

Kobalt-Katalysator z.B. genügt ein Kupfergehalt von nur 2 %, um seine Reduzierbarkeit zum Metall etwa auf das 20 fache zu erhöhen; gleichzeitig steigt die Aktivität beträchtlich (Versuch 1 und 2). Ein Kobalt-Kontakt mit 18 % Thoriumoxyd, der sich bei 210°C nicht reduzieren läßt und vollkommen inaktiv ist, wird bei einem Gehalt von 2 % Kupfer leicht bei dieser Temperatur reduziert und besitzt dann eine gute Wirksamkeit (Versuch 3 und 4). Ebenso wie bei den Kupfer-freien Kontakten (Abschnitt 2, Tafel 2) bewirkt eine erhöhte Reduktionszeit einen höheren Metallgehalt und eine bessere Aktivität (Versuch 4 und 5)-. Eine Steigerung des Kupfer-Zusatzes auf 10 % (Versuch 6) hat eine noch weitgehendere Reduktion des Kobaltoxyds bei zunächst gleicher Wirksamkeit zur Folge; sie läßt jedoch schon nach mehreren Betriebstagen beträchtlich nach. Wahrscheinlich begünstigt der hohe Kupfergehalt selbst bei der niedrigen Temperatur von etwa 200°C eine Legierungsbildung zwischen Kobalt und Kupfer im Laufe der Betriebszeit. In erhöhtem Maße scheint das der Fall zu sein, wenn ein kupferhaltiger Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakt bei hoher Temperatur, z.B. 350°C, reduziert wird (Versuch 9), denn trotz des hohen Metallgehaltes von 40 % besitzt der Katalysator eine verhältnismäßig geringe Aktivität im Vergleich zu Versuch 4.

Die enge Beziehung zwischen Reduktionsgrad und Aktivität zeigt besonders deutlich Versuch 7. Die Herstellung dieses Kontaktes erfolgte wahrscheinlich nicht unter den optimalen Bedingungen. Der Metallgehalt betrug nach der üblichen Reduktionszeit und Reduktionstemperatur nur 2 % und die Aktivität war gleich Null.

000066

- 22 -

Wie bereits am Schluß des Abschnitts 1 erwähnt ist, verhindert die Kieselgur eine zu weitgehende Reduktion des Kontaktes und schützt ihn vor einer Sinterung, wodurch ein großer Teil der aktiven Oberfläche vernichtet würde. Der Zusatz von Kieselgur wirkt aber auch nach Tafel 7 durch eine Auflockerung des Kontaktmaterials günstig auf die Aktivität ein.

T a f e l 7.

Reduzierbarkeit und Aktivität eines Co - 2 % Cu - 18 % ThO<sub>2</sub>-Kontaktes ohne Kieselgur.

Nr	Reduktions- temperatur °C	Redukti- onsdauer in Std.	Metall- gehalt in %	Versuchs- temperatur °C	Kontraktion in % nach	
					2 Std.	25 Std.
1	210	5	66,3	180	73	53
2	210	15	73,9	180	56	28

Tafel 7 zeigt, daß ein kieselgurfreier Kobalt-Kupferthoriumoxyd-Kontakt durch eine 5-stündige Reduktion bei 210°C zu 66 % bis zum Metall reduziert wird. Die anfängliche Kontraktion beträgt dann 73 % und fällt im Laufe eines Tages bis auf 53 % (Versuch 1). Bei einer 15 stündigen Reduktion (Versuch 2) steigt der Metallgehalt auf 74 %; trotzdem ist die Aktivität wesentlich geringer, da der Katalysator bereits beträchtlich gesintert ist. Der kieselgurfreie Kontakt ist also im Vergleich zu dem Kontakt mit Kieselgur (Tafel 6, Versuch 4 und 5) trotz seiner leichteren Reduzierbarkeit zur Benzinsynthese wenig geeignet.

Alle bisher erwähnten Kontakte wurden zwecks Metallgehalt-Bestimmung mit 5 n Salzsäure zersetzt. Bekanntlich

löst sich metallisches Kupfer in stärkerer Salzsäure zum Teil unter Wasserstoffentwicklung. Um den Einfluß der Säurekonzentration auf die Menge des bei der Zersetzung von reduzierten Kontakten entstehenden Wasserstoffs zu untersuchen, wurde durch Reduktion von fein verteiltem Kupferoxyd bei  $210^{\circ}\text{C}$  erhaltenes metallisches Kupfer in 5 n Salzsäure gelöst und das Reaktionsgas auf Wasserstoff untersucht. Rechnet man die hierbei gefundene Menge auf die angewandte Kupfermenge um, so ergab sich, daß 21,8 % sich unter Wasserstoffbildung gelöst hatten. Verwandte man dagegen zur Lösung 2 n Salzsäure, so lösten sich nur 0,6 % des Kupfers unter Entwicklung von Wasserstoff.

Welchen Einfluß hat nun die Salzsäure-Konzentration auf die gebildete Wasserstoffmenge bei der Zersetzung eines Kobalt-Thoriumoxyd-Kontaktes mit nur 2 % Kupfer? Von zwei unter denselben Bedingungen reduzierten Kontakten wurde der eine mit 5 n und der andere mit 2 n Salzsäure zersetzt und der Metallgehalt berechnet. Das Ergebnis war 24,2 % und 23,9 % Metall, also nur eine Differenz von 0,3 %, die nicht größer ist als der Fehlergrenze entspricht. Auf Grund dieses Befundes begeht man also keinen Fehler, wenn die Zersetzung der Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakte mit nur 2 % Kupfer mit 5 n Salzsäure vorgenommen wird. Die Verwendung der stärkeren Säure ist deshalb zweckmäßig, weil die Zersetzung des Katalysators in kürzerer Zeit durchgeführt werden kann.

000068

4) Einfluß der Trocknung auf die Reduzierbarkeit und Aktivität von Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakten mit und ohne Kupfer.

Wie bereits oben mitgeteilt, wurden alle Kontakte, die Kupfer enthielten, vor der Wasserstoffbehandlung 2 Stunden mit Luft getrocknet, damit der Wasserstoff nicht durch Wasserdampf, aus dem noch nicht vollständig entwässerten Katalysator herrührend, verdünnt wird. Diese Maßnahme ist bei kupferhaltigen Kontakten unbedingt erforderlich. Man muß sich den Einfluß des Kupfers während der Reduktionsperiode etwa so vorstellen, daß das als Carbonat bzw. als Oxyd vorliegende Kupfer bei einer Temperatur von  $210^{\circ}\text{C}$  sehr schnell zum Metall reduziert wird. Die dabei auftretende Reduktionswärme leitet die Reduktion des Kobaltoxyds ein, so daß z.B. nach einer 5 stündigen Reduktionszeit etwa 17 - 25 % des Kobalts bis zum Metall reduziert wird. Bei einer Verdünnung des Wasserstoffs durch Wasserdampf kann die durch die Reduktion des Kupfers entstehende Wärmemenge nicht derart in Erscheinung treten, um die Reduktion des Kobalts in dem erforderlichen Maße einzuleiten.

Wie sich die Trocknung des Kobalt-Kupfer-Thoriumoxyd-Kontaktes mit Luft auf den Metallgehalt und die Aktivität auswirkt, zeigt Tafel 8.

Tafel 8 zeigt deutlich, daß sich eine Verdünnung des Wasserstoffs mit Wasserdampf - aus dem noch den Kontakten anhaftenden Wasser herrührend - bei kupferhaltigen Katalysatoren schädlich auf die Reduzierbarkeit und damit auf die Aktivität auswirkt (Versuch 1 und 2). Bei dem zum Vergleich aufgeführten kupferfreien Kobalt-Kontakt (Versuch 3)

000069 hat die Trocknung mit Luft keinen Einfluß auf den erreichbaren Metallgehalt.

T a f e l 8.

Einfluß der Trocknung auf die Reduzierbarkeit und die Aktivität eines Co - 2 % Cu - 18 % ThO<sub>2</sub>-Kontaktes mit Kieselgur.

Reduktionsdauer: 5 Stunden.

Nr	Katalysator	Vorbehandlung des Kontaktes	Reduktionstemperatur °C	Metallgehalt in %	Versuchstemperatur °C	Kontraktion in %
1	a	Co - 2 % Cu - 18 % ThO <sub>2</sub> nicht getrocknet	210	11,5	180	17,2
	b	" " " getrocknet	210	22,5	180	78,0
2	a	Co - 2 % Cu - 18 % ThO <sub>2</sub> nicht getrocknet	210	15,5	185	63,0
	b	" " " getrocknet	210	18,9	185	77,0
3	a	Co - 18 % ThO <sub>2</sub> nicht getrocknet	350	26,0	195	74,2
	b	" " " getrocknet	350	26,6	195	75,0

Besonders groß sind die Unterschiede zwischen Versuch 1a und 1b. Dieser Kontakt war frisch hergestellt und nur 12 Stunden bei 105°C im Trockenschrank getrocknet worden; er enthielt noch größere Mengen Wasser. Bei Versuch 2 wurde ein etwa 1 Jahr alter Katalysator verwendet, der durch die lange Lagerung weitgehend getrocknet wurde und deshalb nicht die großen Unterschiede wie Kontakt 1 zeigte.

In zahlreichen Fällen lag der gefundene Metallgehalt und entsprechend auch die Wirksamkeit des Kontaktes zwischen den in Versuch 1 und 2 angegebenen Werten. Der Grund hierfür war lediglich die mehr oder weniger große Wassermenge, welche der Kontakt noch vor der Reduktion enthielt. Bei dem in Versuch 3 angeführten Kobalt-Thorium-Kontakt

000070

ohne Kupfer-Zusatz hatte die Trocknung keinen Einfluß auf die Reduzierbarkeit und die Aktivität.

5) Metallgehalt und Aktivität von verschiedenen Teilen der Kontaktschicht bei kieselgurhaltigen Kobalt-Katalysatoren.

Bei der Art der Wirkung eines Kupfer-Zusatzes auf die Reduzierbarkeit von Kobalt-Kontakten ist es wahrscheinlich, daß sich die Reduktionswärmewelle, von den lokalen Überhitzungszentren am Anfang der Kontaktschicht ausgehend, über den Katalysator ausbreitet. Zu Beginn der Kontaktschicht wird die Wärmewelle am wirksamsten sein und gegen Ende immer mehr abklingen, da die Wasserstoff-Konzentration durch das Reduktionswasser herabgesetzt wird. Infolgedessen kann man annehmen, daß der kupferhaltige Kobalt-Kontakt nicht gleichmäßig reduziert wird, sondern die Reduktion des Kobaltoxyde wird dort am weitgehendsten sein, wo die auftretende Wärmemenge am größten ist, nämlich am Anfang der Kontaktschicht. Die zur Bestimmung des Metallgehaltes angewandte Methode ergibt aber stets nur Durchschnittswerte und keinen Aufschluß über den tatsächlichen Grad der Reduktion an einzelnen Punkten der Kontaktschicht. Um auch über diese Frage Auskunft zu erhalten, wurde die Kontakt-Schichtlänge von 30 cm - 4 g Kobalt entsprechend in drei gleiche, durch Glaswollepfropfen getrennte Teile unterteilt, so daß es möglich war, jeden Teil nach der Reduktion für sich zu zersetzen und den Metallgehalt von 10 zu 10 cm Schichtlänge zu bestimmen. Hierbei wurde gefunden, daß das erste Drittel des Kontaktes am weitgehendsten und das zweite Drittel des Kontaktes wiederum stärker als

000071

das letzte reduziert wird (Tafel 9, Versuch 1). In einem Fall (Tafel 9, Versuch 2) wurden von dem so unterteilten Katalysator die einzelnen Teile nach der Reduktion getrennt mit Mischgas in Betrieb genommen. Die Wirksamkeit war vollkommen verschieden und zwar entsprach erwartungsgemäß dem höchsten Metallgehalt die größte Aktivität.

T a f e l 9.

Metallgehalt und Aktivität von verschiedenen Teilen der Kontaktschicht bei kieselgurhaltigen Kobalt-Katalysatoren.

Nr	Katalysator	Teil der Schichtlänge	Reduziert mit	Reduktionsdauer in Std.	Reduktions-temp. C	Strömungsgeschw. l/Std.	Metallgeh. %	Versuchs-temp. C	Kontraktion %
1a		1. Drittel					25,5		-
1b	Co-2%Cu-18% ThO <sub>2</sub>	2. "	H <sub>2</sub>	4	210	6	21,5		-
1c		3. "					15,3		-
2a		1. "					19,3		71,5
2b	Co-2%Cu-18% ThO <sub>2</sub>	2. "	H <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> 3 : 1	20	180	12	18,7	180	66,0
2c		3. "					15,5		41,0
3a		-	H <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> 3 : 1	4	180	6	10,7	187	26,0
3b	Co-2%Cu-18% ThO <sub>2</sub>	-		4	180	12	13,5	187	50,0
4a		1. Drittel					27,3		-
4b	Co - 18 % ThO <sub>2</sub>	2. "	H <sub>2</sub>	20	350	6	27,5		-
4c		3. "					26,5		-

Aus Versuch 1 geht hervor, daß im 1. Drittel der Kontaktschicht die Wirkung der Reduktionswärme des Kupfers am größten ist und nach den hinteren Schichten zu allmäh-

000072

- 28 -

lich abnimmt. Eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit von 6 l auf 12 l/Std. (Versuch 2) verringert naturgemäß die Unterschiede, da die Wasserstoff-Konzentration infolge der höheren Strömungsgeschwindigkeit nicht so weitgehend herabgesetzt wird. Aus dem Versuch geht außerdem hervor, daß man kupferhaltige Kobalt-Kontakte auch schon bei 180°C reduzieren kann, wenn die Strömungsgeschwindigkeit erhöht und die Reduktionszeit verlängert wird. Bei einer nur 4 stündigen Reduktion, die bei einer Reduktionstemperatur von 210°C als ausreichend befunden wurde, erhält man bei 180°C, selbst wenn man die Strömungsgeschwindigkeit auf 12 l/Std. erhöht, bei entsprechend niedrigerem Metallgehalt weniger aktive Kontakte (Versuch 3). Daß bei Versuch 2c die Kontraktion bei einem Metallgehalt von 15,5 % niedriger ist als die Kontraktion von Versuch 3b bei einem Metallgehalt von nur 13,5 % erklärt sich aus der Tatsache, daß die Messungen einer anderen Versuchsreihe entstammen, bei der die Betriebstemperatur um 7°C niedriger war.

Bei den Versuchen 2 und 3 wurde der Katalysator nicht mit reinem Wasserstoff, sondern mit einem Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff im Verhältnis 3:1 reduziert. Bei erhöhter Strömungsgeschwindigkeit und längerer Reduktionsdauer können auf diese Weise ebenfalls hochaktive Kontakte mit dem erforderlichen Metallgehalt erhalten werden.

In Versuch 4 ist noch die Reduzierbarkeit der Kontaktschicht-Teile eines kupferfreien Kobalt-Thoriumoxyd-Kontaktes wiedergegeben; hier findet eine fast gleichmäßige Reduktion des ganzen Katalysators statt.

000073

c) Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Wasser-  
stoffs und der Reduktionsdauer auf den Metallgehalt  
und die Aktivität eines Kupfer-Kobalt-Thoriumoxyd-  
Kontaktes mit Kieselgur.

In dieser Arbeit wurde an einem Beispiel (Tafel 9, Versuch 3) schon gezeigt, daß man durch eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit einen höheren Metallgehalt erzielen und damit auch die Leistungsfähigkeit eines Katalysators wesentlich verbessern kann (Tafel 9, Versuch 3a und 3b); die Versuche 6 und 8 der Tafel 2 ließen erkennen, daß man die gleiche Wirkung durch eine Verlängerung der Reduktionsdauer erreicht. Den speziellen Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit und der Reduktionsdauer auf Metallgehalt und Aktivität von Kobalt-Kupfer-Thoriumoxyd-Kontakten zeigen Tafel 10 und 11.

Nach Tafel 10 steigen der Metallgehalt und die Aktivität eines Kobalt-Kupfer-Thoriumoxyd-Kontaktes mit der Strömungsgeschwindigkeit an, denn die Reduktion eines ~~Kupferhaltigen Kontaktes muß, wie schon besprochen, um so weitgehender sein, je schneller sich die von Kupfer herführende Reduktionswärme ausbreiten kann.~~ Daß es dabei besonders auf die erste Wärmewelle ankommt, zeigen die Versuche 3 - 5. Hier ist die Gesamtmenge des zur Reduktion angewandten Wasserstoffs fast die gleiche (nämlich rund 25 l), während Metallgehalt und Aktivität um so größer sind, je höher die Strömungsgeschwindigkeit ist, reduziert man z.B. einen Katalysator 25 Stunden mit einer Geschwindigkeit von 1 l H<sub>2</sub>/Std., so ist der Kontakt verhältnismäßig wenig reduziert und besitzt eine geringe Wirksamkeit (Versuch 3).

000074

- 30 -

T a f e l 10.

Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Reduzierbarkeit und Aktivität eines Co - 2 % Cu - 18 % ThO<sub>2</sub>-Kontaktes mit Kieselgur.

Nr	Reduziert mit	Strömungsgeschw. l/Std.	Reduktions-temp. °C	Reduktionsdauer in Std.	Metallgehalt in %	Versuchstemp. °C	Kontraktion in %
1		1/4		20	2,1		4
2		1/2		20	4,6		8
3	H <sub>2</sub>	1	210	25	6,3	186	25
4		3		8	13,0		50
5		6		4	20,0		79
6		6			10,7		26
7	H <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> = 3 : 1	12	180	4	13,5	187	50
8		18			15,7		69

T a f e l 11.

Einfluß der Reduktionsdauer auf die Reduzierbarkeit und Aktivität eines Co - 2 % Cu - 18 % ThO<sub>2</sub>-Kontaktes mit Kieselgur.

Nr	Reduziert mit	Reduktionsdauer in Std.	Strömungsgeschw. l/Std.	Reduktions-temp. °C	Metallgehalt in %	Versuchstemp. °C	Kontraktion in %
1		4 1/2			18,9		79
2	H <sub>2</sub>	15	6	210	24,1	185	78
3		48			28,7		78
4		4			4,2		8
5	H <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> = 3 : 1	4	12	180	13,7	185	50
6		8			19,5		72
7		20			24,0		80

000075

+ 31 -

Wird der gleiche Kontakt dagegen nur 4 Stunden, aber mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 6 l/Std. reduziert, so steigen Metallgehalt und Kontraktion um mehr als das dreifache an (Versuch 5).

Wie bereits erwähnt wurde, können Kobalt-Kupfer-Thoriumoxyd-Kontakte auch bei 180°C mit einem Gemisch von  $H_2 : H_2=3 : 1$  reduziert werden, wenn die Strömungsgeschwindigkeit genügend hoch gewählt wird. Die Versuche 6 - 8 zeigen anschaulich das Ansteigen des Metallgehaltes und der Aktivität mit der Strömungsgeschwindigkeit, wenn auch der Katalysator nach einer 4 stündigen Reduktion bei 180°C mit der Geschwindigkeit von 18 l/Std. noch nicht seine Höchstleistung erreicht hat. Um diese zu erzielen, muß man die Reduktionsdauer erhöhen. Schon in Tafel 2, Versuch 6 und 9, wurde gezeigt, daß ein Katalysator, der nach einer bestimmten Reduktionsdauer noch nicht seine höchste Wirksamkeit erreicht hat, nach einer längeren Reduktionszeit verbessert werden kann. Die Versuche 1 - 3 der Tafel 11 verdeutlichen das Ansteigen des Metallgehaltes mit der Reduktionsdauer. Die Aktivität dagegen ist bei dieser Serie die gleiche, da der Kontakt ja schon nach einer 4 1/2 stündigen Reduktion bei 210°C seine maximale Kontraktion von 79 % erlangt hat. Durch eine Erniedrigung der Reduktionstemperatur auf 180°C sinkt naturgemäß die Reduzierbarkeit und hier zeigt sich auch der Einfluß der Reduktionsdauer auf die erreichbare Aktivität (Versuche 4 - 7). Während nach einer Stunde der Kontakt nur zu 4 % als Metall vorliegt und die Kontraktion 8 % beträgt (Versuch 4), steigen Metallgehalt und Aktivität bis zu einer 20 stündigen Reduktionsdauer ständig an.

000076

7) Kobalt-Kontakte mit Mangan-Zusatz.

Nachdem es Franz Fischer und K. Meyer<sup>13)</sup> gelungen war, bei Nickel-Thoriumoxyd-Kontakten das letztere Element durch das weitaus billigere Mangan zu ersetzen, schlugen Franz Fischer und H. Koch<sup>14)</sup> bei den Kobalt-Kontakten den gleichen Weg ein. Auch hier erwies sich das Mangan als ein guter Aktivator, wenn es auch nicht ein vollwertiger Ersatz für das Thorium war, da die Mangan-haltigen Kontakte eine gewisse Anlaufzeit benötigen, um ihre höchste Wirksamkeit zu erzielen. Bei den verschiedenartigsten Kobalt-Katalysatoren wurde nun der Einfluß des Mangans auf die Reduzierbarkeit und die erzielbare Aktivität untersucht. Durch eine Gegenüberstellung von Tafel 1 mit Tafel 2 und 3 wurde bereits die reduktionshemmende Eigenschaft des Thoriums gezeigt, die jedoch nach Tafel 12 vom Mangan noch übertroffen wird.

Alle in Tafel 12 aufgeführten Mangan-haltigen Kontakte besitzen nach der üblichen Reduktionszeit einen so niedrigen Metallgehalt, daß man daraus auf ihre schlechte Eignung zur Benzinsynthese schließen könnte. Daß dieses jedoch nicht der Fall ist, beweisen die in der letzten Spalte angegebenen Kontraktionen. Bei einem reinen Kobalt-Katalysator bewirkt zwar ein Zusatz von 20 % Mangan nur eine Steigerung der Aktivität um 4 %; der Metallgehalt dagegen fällt auf ein Viertel seines ursprünglichen Wertes (Versuch 1 und 2). Ein nur mittelmäßiger Kobalt-2 % Kupfer-Kontakt wird durch den Mangan-Zusatz zu einem ausgezeichneten Benzinkatalysator aktiviert, während die Reduzierbarkeit beträchtlich abnimmt (Versuch 3, 5 und 6).

000077

- 33 -

T a f e l 12.

Einfluß des Mangans auf die Reduzierbarkeit und Aktivität von Co-Kontakten mit Kieselgur.

Nr	Katalysator	Reduk- tions- temp- C	Reduk- tions- dauer in Std.	Metall- gehalt in %	Versuchs- temp. C	Kontraktion in %
1	Co	350	5	35	200	30
2	Co - 20% Mn	350	5	9,4	200	34
3	Co - 2% Cu	210	4 1/4	34,8	200	47
4	Co - 2% Cu	210	48	55,6	-	-
5	Co - 2% Cu - 20% Mn	210	4 1/2	6,8	199	63,5
6	Co - 2% Cu - 20% Mn	210	15	14,3	193	73
7	Co - 2% Cu - 20% Mn	210	48	16,9	-	-
8	Co - 2% Cu - 20 %Mn	210	62	19,1	-	-
9	Co - 18% ThO <sub>2</sub>	350	5	27,4	195	74
10	Co - 18% ThO <sub>2</sub> - 15% Mn	350	5	15,1	195	71
11	Co - 2% Cu - 18% ThO <sub>2</sub>	210	4	20,0	180	73
12	Co - 2% Cu - 18% ThO <sub>2</sub> - 15% Mn	210	4	4,6	195	75
13	Co - 2% Cu - 18% ThO <sub>2</sub>	350	5	40,3	200	43,2
14	Co - 2% Cu - 18% ThO <sub>2</sub> - 15% Mn	350	5	28,9	200	20,3

Selbst nach einer 62 stündigen Reduktion ist der Mangan-  
haltige Kontakt nur zu 19 % reduziert, während der ent-  
sprechende Mangan-freie Kontakt schon nach einer 4 1/2  
stündigen Reduktion zu 35 % als Metall vorliegt (Versuche  
5 und 8). Bei den hoch-aktiven Kobalt - 18% Thoriumoxyd-  
und Kobalt - 2% Kupfer - 18% Thoriumoxyd-Katalysatoren be-  
wirkt das Mangan keine weitere Steigerung der Wirksamkeit,  
sondern der Mangan-Zusatz äußert sich hier nur durch eine  
Hemmung der Reduzierbarkeit (Versuch 9, 10 und 11, 12).

000078

- 34 -

Um diese Auffassung zu erhärten, wurde ein reiner Mangan-Kontakt auf Kieselgur (Metall : Kieselgur = 1 : 1) durch Fällung von Manganonitrat mit Kaliumcarbonat hergestellt. Eine Kontaktmenge, entsprechend 0,3 g Mangan = 15 % von 2 g Kobalt wurde 2 Stunden mit Luft - 4 l/Std. - bei 210°C getrocknet, 4 Stunden mit Wasserstoff - 6 l/Std. - bei 210°C reduziert und dann anschließend gemeinsam mit einem Kobalt-Kupfer-Thoriumoxyd-Kontakt, der die gleiche Vorbehandlung erfahren hatte, mit 5 n Salzsäure zersetzt. Die hierbei entstehende Wasserstoffmenge entsprach einem Metallgehalt von 19,4 %; das ist der gleiche Wert, der bereits bei der Zersetzung eines Kobalt-Kontaktes ohne Mangan-Zusatz erhalten wurde (Tafel 12, Versuch 11).

Die Kobalt-Katalysatoren mit einem Mangan-Zusatz zeigen also deutlich, daß der optimale Metallgehalt für die Wirksamkeit eines Kontaktes nicht stets der gleiche ist, sondern daß zu jeder Art einer Katalysator-Mischung ein bestimmter Metallgehalt gehört.

Bei der Besprechung der Tafel 6 ist bereits die Wirkung eines Kupfer-Zusatzes auf die Reduzierbarkeit und die Aktivität von Kobalt-Kontakten erläutert worden. Der Einfluß der Kupfermenge wurde an dem Beispiel eines Kobalt - 20 % Mangan-Kontaktes untersucht. Die Ergebnisse sind in Tafel 13 zusammengestellt. Hieraus ersieht man, daß der Metallgehalt von Kobalt-Mangan-Kupfer-Kontakten um so größer ist, je höher der Kupfer-Zusatz gewählt wird. Die Aktivität dieser Katalysatoren stieg mit der Betriebsdauer langsam an, und zwar um so schneller, je größer der Kupfergehalt war. Der Kobalt - 20 % Mangan-Kontakt mit 5 % Kupfer erreichte bereits nach 3 Tagen seine höchste Wirk-

000079

- 35 -

samkeit mit 76,5 % Kontraktion (Versuch 4), um dann aber schneller abzufallen als z.B. der Kontakt mit 3 % Kupfer. Als am besten geeignet erwies sich ein Kupfergehalt von 3 % (Versuch 3), so daß man annehmen muß, daß schon ein Zusatz von 5 % bei längerer Versuchsdauer die Bildung einer Kobalt-kupfer-Legierung begünstigt. (Die Versuchstemperatur wurde im Laufe einer 14 tägigen Betriebszeit von 189°C allmählich bis auf 200°C erhöht.)

T a f e l 13.

Einfluß der Cu-Menge auf die Reduzierbarkeit und die Aktivität eines  
Co-Mn-Cu-Kontaktes mit Kieselgur.

Reduktionsdauer: 15 Stunden

Reduktionstemperatur: 210°C.

Nr	Katalysator	Metallgehalt in %	Kontraktion in % nach Betriebstagen				Fl. Prod. g/cbr Mischgas nach Betriebstagen	
			1/2	3	9	14	9	14
1	Co-20% Mn-1% Cu	6,6	19	28	35	61	-	-
2	Co-20% Mn-2% Cu	10,4	22	44	59	65	91	93
3	Co-20% Mn-3% Cu	15,4	24	52	71	70	107	104
4	Co-20% Mn-5% Cu	16,8	30	76,5	65	66	95	95

8) Kobalt-Kontakte mit Aluminium-Zusatz.

Frenz Fischer und H. Koch<sup>14)</sup> haben vor einigen Jahren gefunden, daß ein Aluminium-Zusatz die Aktivität eines Kobalt-Kontaktes stark herabsetzt, sodaß solche Katalysatoren nahezu inaktiv werden. Wie wirkt nun das Aluminium auf die Reduzierbarkeit eines Kobalt-Thoriumoxyd-Kontaktes ?

Nach Tafel 14 bewirkt selbst der geringe Zusatz von 5 % Aluminium ein starkes Sinken der Reduzierbarkeit des Kobalt-Kontaktes. Das Mangan hatte nach Tafel 12 zwar die

gleiche Eigenschaft, ohne jedoch, wie es bei dem Aluminium der Fall ist, die Wirksamkeit herabzumindern. Während der Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakt nach einer Reduktion bei 350°C einen Metallgehalt von 38 % und eine Kontraktion von 70 % hat (Versuch 1), bewirkt der Aluminium-Zusatz ein Sinken des Metallgehaltes auf 15,5 % und eine Verminderung der Aktivität auf 1 Sechstel (Versuch 2). Bei einer Reduktionstemperatur von 400°C ergeben sich ungefähr die gleichen Verhältnisse (Versuch 3 und 4). Nach Eckell<sup>8)</sup> muß man sich also vorstellen, daß der Zusatz des Aluminiums zu dem hochaktiven Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakt eine Rückbildung der normalen Gitterstruktur bewirkt.

Am Beispiel des Nickels soll später gezeigt werden, daß sich das Aluminium bei diesen Katalysatoren vollkommen anders verhält.

T a f e l 14.

Einfluß des Aluminiums auf die Reduzierbarkeit und Aktivität eines Co - 18% ThO<sub>2</sub>-Kontaktes mit Kieselgur.

Nr	Katalysator	Reduk- tions- temp. °C	Reduk- tions- dauer in Std.	Metall- gehalt in %	Versuchs- temp. °C	Kontrak- tion in %
1	Co - 18% ThO <sub>2</sub>	350	14 1/2	38,0	184	70
2	Co - 18% ThO <sub>2</sub> - 5% Al	350	14 1/2	15,5	186	11,9
3	Co - 18% ThO <sub>2</sub>	400	5	61,6	184	70
4	Co - 18% ThO <sub>2</sub> - 5% Al	400	5	26,3	187	15,6

000081

- 37 -

9) Einfluß des Trägermaterials auf die Reduzierbarkeit und Aktivität von Kobalt-Kontakten.

Basisches Magnesiumcarbonat als Träger.

Bei den bisher untersuchten Kontakten diente Kieselgur im Verhältnis Metall : Kieselgur = 1 : 1 als Träger-substanz. Bei einem Kobalt-Kupfer-Thoriumoxyd- und einem Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakt wurde die Kieselgur durch basisches Magnesiumcarbonat ersetzt und sein Einfluß auf die Reduzierbarkeit und die Aktivität untersucht. Die Trägermenge war verschieden und zwar wurden für 25 g Kobalt 1) 25 g und 2) 58 g Trägermaterial angewandt. (58 g basisches Magnesiumcarbonat haben das gleiche Volumen wie 25 g Kieselgur). Die Ergebnisse zeigt Tafel 15.

T a f e l 15.

Metallgehalt und Aktivität von Co-Kontakten bei Verwendung von basischem  $MgCO_3$  als Träger.

Nr	Katalysator	Trägermaterial	Reduk-tions-temp. °C	Reduk-tions-dauer in Std.	Metall-gehalt in %	Versuchs-temp. °C	Kontraktion in %
1		Kieselgur: Met.-1:1		5	20,0	180	73,0
2	Co - 2% Cu - 18% ThO <sub>2</sub>	bas.MgCO <sub>3</sub> : Met.-1:1	210	4	5,3	190	10,0
3		bas.MgCO <sub>3</sub> : Met.-1:2,3		4	15,5	190	15,0
4		Kieselgur: Met.-1:1		5	27,4	195	74,0
5	Co - 18% ThO <sub>2</sub>	bas.MgCO <sub>3</sub> : Met.-1:1	350	4	18,0	188	33,5
6		bas.MgCO <sub>3</sub> : Met.-1:2,3		4	11,1	188	12,2

Nach diesen gefundenen Zahlenwerten lassen sich Kontakte mit basischem Magnesiumcarbonat als Träger wesentlich schlechter als die üblichen Katalysatoren mit Kieselgur, die in Versuch 1 und 4 zum Vergleich aufgeführt sind, reduzieren. Bei dem Kobalt-Kupfer-Thoriumoxyd-Kontakt stieg die Reduzierbarkeit mit dem Gehalt an Trägermaterial an (Versuch 2 und 3); mit dem Metallgehalt erhöhte sich auch die Aktivität. Der kupferfreie Kobalt-Thoriumoxyd-Katalysator verhielt sich merkwürdiger Weise umgekehrt, denn hier ließ sich der Kontakt mit der geringeren Trägermenge leichter reduzieren (Versuch 5 und 6); doch auch hier entsprach dem höheren Metallgehalt die bessere Wirksamkeit.

10) Metallgehalt und Aktivität von noch nicht benutzten Kobalt-Kontakten nach Oxydation und erneuter Reduktion.

Bei allen Katalysatoren ist neben der erreichbaren Aktivität und der Dauer ihrer Wirksamkeit die Frage nach der Möglichkeit einer Regeneration für die wirtschaftliche Brauchbarkeit besonders wichtig, denn selbst der beste Benzin-Kontakt erlahmt im Laufe der Betriebszeit, da seine aktiven Stellen allmählich mit den Zersetzungsprodukten hochsiedender Paraffinkohlenwasserstoffe zugedeckt werden. Die so inaktiv gewordenen Katalysatoren können durch Extraktion mit Benzol oder Benzin von dem auf dem Kontakt haftenden Paraffin befreit werden und erreichen dann wieder die ursprüngliche Wirksamkeit<sup>14)</sup>. Franz Fischer und K. Meyer<sup>19)</sup> versuchten auch, die durch lange Betriebszeit erlahmten Katalysatoren durch eine Oxydation und anschließende Reduktion im Kontaktrohr zu regenerieren.

Zur Prüfung der Regenerierbarkeit durch Oxydation und Reduktion wurden zunächst ungebrauchte Kobalt-Kontakte unter normalen Bedingungen reduziert, anschließend bei gleicher Temperatur oxydiert und dann wieder wie gewöhnlich reduziert. Die Oxydation erfolgte mit Luft - 0,4 l Strömungsgeschwindigkeit/Stunde - oder zwecks milder Oxydation mit einem Gemisch von Luft : Stickstoff = 1 : 10 (insgesamt 4 l Strömungsgeschwindigkeit/Std.). Die Luftbehandlung wurde abgebrochen, wenn im Endgas kein Sauerstoffverbrauch mehr festzustellen war. Wurden nun die Kontakte nach der zweiten Reduktion mit Mischgas betrieben, so erlebte man eine große Enttäuschung; die ursprüngliche Aktivität wurde nicht mehr erreicht. Deshalb erhob sich die Frage, ob der einmal oxydierte Katalysator sich bei der zweiten Wasserstoffbehandlung nicht mehr genügend reduzieren ließ und infolge des geringeren Metallgehaltes die höchste Wirksamkeit nicht mehr erreicht werden konnte. Entgegen dieser Vermutung geht aus den Zahlenwerten der ~~Tafel 16 hervor, daß sich sämtliche Katalysatoren nach der~~ Oxydation genau so weitgehend wie die nicht mit Luft behandelten Kontakte reduzieren ließen (Versuch 1, 2 und 3; 4 und 5; 9 und 10). Die Kontraktion dagegen sank überall beträchtlich und zwar war der Unterschied bei den Kobalt-  
- 18% Thoriumoxyd-Kontakten am größten (Versuch 1, 2 und 3). Selbst nach der milden Oxydation mit Luft/Stickstoff betrug die Höchstkontraktion nur 53 % (Versuch 3), während die nicht oxydierte Katalysator nach der gleichen Betriebszeit eine Kontraktion von 77 % hatte (Versuch 1). Nicht viel besser verhielt sich der kupferhaltige Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakt nach der Oxydation und erneuten Reduktion

unter gleichen Reduktionsbedingungen (Versuch 4 und 5). Wurde der gleiche Katalysator aber nach der Oxydation 24 Stunden, und nicht wie zuerst 4 Stunden, reduziert, so lieferte er dieselbe Menge an flüssigen Produkten wie der ursprüngliche Vergleichskontakt (Versuch 4 und 6). Der Metallgehalt war natürlich infolge der längeren Reduktionsdauer etwas höher, was nach den früher mitgeteilten Ergebnissen selbstverständlich ist. Die gleiche Wirkung wurde erzielt, wenn der Kontakt nach der Oxydation zum Teil bei erhöhter Temperatur reduziert wurde, nämlich 2 Stunden bei  $210^{\circ}\text{C}$  und anschließend 2 Stunden bei  $230^{\circ}\text{C}$  (Versuch 7). Eine 4 stündige Reduktion bei  $230^{\circ}\text{C}$  dagegen wirkte bereits schädlich, wenn auch der Metallgehalt noch etwas anstieg (Versuch 8). Hier muß man annehmen, daß sich das Kupfer schon zum Teil mit dem Kobalt legiert hat. Bekanntlich sind die kupferhaltigen Kontakte infolge ihrer Neigung zur Legierungsbildung äußerst empfindlich gegen Temperaturerhöhungen.

---

Als weitaus am besten erwiesen sich bezüglich der Oxydierbarkeit die manganhaltigen Kobalt-Kupfer-Thoriumoxydkontakte. Wenn auch der oxydierte Kontakt nach einer 2. Reduktion unter gleichen Reduktionsbedingungen nicht dieselben Ausbeuten wie der nicht oxydierte Katalysator lieferte (Versuch 9 und 10), so konnte doch durch eine Erhöhung der Reduktionszeit auf 24 Stunden selbst nach 235 Betriebsstunden die gleiche Menge an flüssigen Produkten erhalten werden (Versuch 9 und 11). Der Metallgehalt stieg durch die längere Reduktionszeit um mehr als das Doppelte an.

000085

T a f e l 16.

Metallgehalt und Aktivität von noch nicht benutzten Co-Kontakten nach Oxydation und erneuter Reduktion.

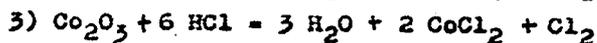
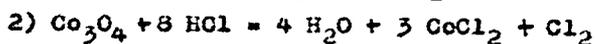
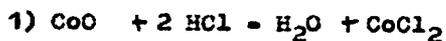
Katalysator Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Co-18 % ThO <sub>2</sub>	Co-18 % ThO <sub>2</sub>	Co-2 % Cu-18 % ThO <sub>2</sub>								
<u>1. Reduktion:</u>											
Dauer in Std.	5	5	5	4	4	4	4	4	4	4	4
bei °C	400	400	400	210	210	210	210	210	210	210	210
Oxydiert mit:	-	Luft	Luft/H <sub>2</sub>	-	Luft/H <sub>2</sub>	Luft/N <sub>2</sub>	Luft/N <sub>2</sub>	Luft/N <sub>2</sub>	Luft/H <sub>2</sub>	Luft/H <sub>2</sub>	Luft/H <sub>2</sub>
<u>2. Reduktion:</u>											
Dauer in Std.	-	5	5	-	4	24	2	2	4	-	4
bei °C	-	400	400	-	210	210	210	230	230	-	210
Metallgehalt in %	41,4	40,1	40,1	20,3	20,1	24,6	23,3	24,8	4,5	4,4	10,9
Versuchstemp. °C	190	190	190	197	197	197	197	197	196	196	196
Betriebsdauer in Std.	6	6	6	41	41	41	41	41	235	235	235
Kontraktion in %	77	53	53	75,5	58	71,5	69	67	70	66	70
g fl. Produkte pro cbm Mischgas	-	-	-	103	90	103	103	94,5	101	95	101

Abschließend kann man also sagen, daß sich Kobalt-Kontakte, vielleicht mit Ausnahme der manganhaltigen, nicht durch Oxydation und Reduktion vollkommen regenerieren lassen. Auch hier zeigt sich wieder, daß der Metallgehalt nicht allein für die Aktivität ausschlaggebend ist. Vermutlich ist bei der zweiten Reduktion die Zahl der aktiven Zentren wesentlich kleiner. Das Mangan scheint dabei die Rekristallisation zum Teil, wenn auch nicht vollständig, zu verhindern. Durch längere Reduktionszeiten steigt der Metallgehalt und damit können wieder mehr aktive Stellen entstehen.

11) Bestimmung der Oxydstufe von Kobalt-Kontakten vor und nach der Reduktion.

Die bis jetzt beschriebenen Versuche über die verschiedensten Kobalt-Kontakte bezweckten, Kenntnis über die Reduzierbarkeit der als Oxyd vorliegenden Katalysatoren zu erlangen. Es war jedoch auch interessant zu erfahren, in welcher oxydischen Form ein Kontakt vor der Reduktion mit Wasserstoff vorliegt und welches der drei Kobaltoxyde in dem nicht bis zum Kobaltmetall reduzierten Anteil des Katalysators zu Beginn der eigentlichen Benzinsynthese vorhanden ist. Zur Durchführung dieser Untersuchung wurde die Reaktion eines Metalloxydes mit trockener gasförmiger Salzsäure benutzt. Jedes Sauerstoffatom bildet hierbei mit zwei Wasserstoffatomen ein Molekül Wasser, während sich das Chlor mit dem Metall zu dem betreffenden Chlorid verbindet. Für die Kobaltoxyde ergeben sich die folgenden 3 Möglichkeiten:

000087



Die benötigte gasförmige Salzsäure stellte ich aus konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Schwefelsäure in der von Sweeney<sup>20)</sup> beschriebenen Apparatur her. Sie durchperlte zur Trocknung 2 Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und wurde dann mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 l/Std. bei 200°C über den Katalysator geleitet. Am Ende des Kontaktrohres befand sich eine gewogene U-förmige Vorlage, die mit Eis/Kochsalz auf -21°C gekühlt wurde. Hier kondensierte sich das entstandene Wasser quantitativ, da sein Dampfdruck bei dieser Temperatur nur 0,701 mm<sup>21)</sup> beträgt. Der Versuch wurde abgebrochen, wenn mindestens eine Stunde lang kein Wasser am Rohrende sichtbar war. Die Vorlage wurde dann gewogen, die in dem Wasser gelöste Salzsäure mit n/10 Kalilauge zurücktitriert und aus der Gewichts- und Volumendifferenz das aus dem Oxyd entstandene Wasser berechnet.

Um Fehler bei den Bestimmungen zu vermeiden, wurden die zum Trocknen der Kontakte verwandte Luft und der zur Reduktion benutzte Wasserstoff sorgfältigst mit Calciumchlorid, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd von Feuchtigkeit befreit. Bei einem Blindversuch ohne Katalysator war nach 6 stündiger Versuchsdauer keine Gewichtszunahme der Vorlage festzustellen.

000088

a) Nicht reduzierte Kobalt-Kontakte.

T a f e l 17.

Bestimmung der Oxydstufe von nicht reduzierten Co-Kontakten.

2 g Co; 4 Std. Luft - 4 1/Std. - 210°C; HCl - 2 1/Std. - 200°C

Nr	Katalysator	Dauer der HCl-Behandlung in Std.	Gefundenes H <sub>2</sub> O in g	Theor. H <sub>2</sub> O-Menge	
				in g für Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	Co ohne Träger durch Erhitzen aus Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> hergestellt	8	0,8160	0,8150	0,9150
2	Co mit Träger durch Fällung von Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	0,8130	0,8150	0,9150

Zur Bestimmung des Kobaltoxydes von noch nicht reduzierten, nur mit Luft bei 210°C getrockneten, Katalysatoren wurde ein durch thermisches Zersetzen von Kobaltnitrat und ein durch Fällung mit Natriumcarbonat auf Kieselgur hergestellter Kontakt untersucht. Das Ergebnis zeigt Tafel 17. Beide experimentell gefundenen Wasserwerte sind fast die theoretischen Mengen, die aus dem Oxyd Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> entstehen können. Die letzte Spalte der Tafel zeigt zum Vergleich die theoretischen Werte für Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die bedeutend höher liegen. Man muß daher annehmen, daß das Kobalt vor der Reduktion als Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vorliegt. Dieses Ergebnis ist übrigens nicht überraschend, denn bis heute ist es noch nicht gelungen, reines wasserfreies Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> herzustellen<sup>22)</sup>.

Interessant ist, daß der bei hoher Temperatur hergestellte trägerfreie Zersetzungskontakt (Versuch 1) mit der gasförmigen Salzsäure langsamer reagierte als der bei niedriger Temperatur hergestellte Fällungskontakt mit Kiesel-

gur (Versuch 2).

b) Reduzierte Kobalt-Kontakte.

Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, liegt das Kobalt bei den für die Benzinsynthese gebräuchlichen Katalysatoren nach der Reduktion nur zum Teil als Metall vor. Ist nun das nicht zu Metall reduzierte  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nach der Wasserstoffbehandlung noch als solches im Kontakt vorhanden oder ist es zu einer niedrigeren Oxydstufe des Kobalts reduziert?

Die Methode zur Klärung dieser Frage war die gleiche, wie die oben beschriebene. Es ist jedoch erforderlich, zunächst den Metallgehalt des betreffenden Katalysators unter genau gleichen Reduktionsbedingungen zu bestimmen; erst dann konnte aus der bei der Behandlung mit gasförmiger Salzsäure entstandenen Wassermenge die Oxydstufe des nicht bis zum Metall reduzierten Kobaltoxyds berechnet werden.

Um auch Mehrstoff-Katalysatoren untersuchen zu können, wurde zunächst der Einfluß von gasförmiger Salzsäure auf metallisches, durch Reduktion von frisch hergestelltem Kupferoxyd erhaltenes, Kupfer- und auf frisch gefälltes Thoriumoxyd festgestellt. Dabei wurde gefunden, daß das Kupfer selbst bei  $350^\circ\text{C}$  nicht mit der Salzsäure reagierte, d.h., das Gewicht der Vorlage blieb unverändert. Anders verhielt sich das Thoriumoxyd, denn der Sauerstoff wurde quantitativ in Wasser und das Thorium in  $\text{ThCl}_4$  überführt.

Bei der Bestimmung der Oxydstufe reduzierter Kobalt-Kupfer-Kontakte mit gasförmiger Salzsäure konnte also der Kupfergehalt unberücksichtigt bleiben, während bei den Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakten das aus dem Thoriumoxyd stam-

000090

- 46 -

mende Wasser von der Gesamt-Wassermenge abgezogen werden mußte. (Bei der Anwendung von 2 g Kobalt eines Kobalt-18% Thoriumoxyd-Kontaktes sind das 0,0491 g Wasser).

T a f e l 18.

Bestimmung der Oxydstufe des bei der Reduktion von Co-Kontakten nicht zu Metall reduzierten Kobaltoxyds.

2 g Co.

Katalysator	Co ohne Träger	Co mit Träger	Co	2% Cu	Co 18% ThO <sub>2</sub>
Reduktionstemp. °C	350	350	450	210	350
Reduktionsdauer in Std.	15	5	5	4	15
Metallgehalt in %	100,0	33,5	55,7	32,0	52,2
Vorhanden g Co als Oxyd	0,0000	1,3300	0,8860	1,3600	0,9560
Reaktions-H <sub>2</sub> O in g	0,0012	0,3924	0,2613	0,4103	0,3360
g H <sub>2</sub> O aus ThO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,0491
g H <sub>2</sub> O aus Co-Oxyd	0,0012	0,3924	0,2613	0,4103	0,2875
Theor. Menge H <sub>2</sub> O in g für CoO	0,0000	0,4063	0,2708	0,4157	0,2921

In Tafel 18 gibt die letzte Spalte (theor. H<sub>2</sub>O-Menge in g für CoO) an, wieviel g Wasser theoretisch entstehen müssen, wenn der nicht zu Metall reduzierte Teil des Kobalts als CoO vorliegt. Diese theoretischen Werte stimmen mit den in der vorletzten Reihe mitgeteilten gefundenen Wassermengen gut überein, wenn auch in einem Fall (Co mit Träger, bei 350°C reduziert) die Differenz 13,9 mg beträgt. Man muß jedoch diesen Wert noch als innerhalb der Fehlergrenze liegend betrachten, da ja bereits bei der Bestimmung des Metallgehaltes Unterschiede auftreten können.

000091

Da alle gefundenen Mengen etwas kleiner als die theoretischen sind, ist nachgewiesen, daß das nicht bis zum Metall reduzierte Kobalt der Benzinkatalysatoren vor der Synthese als  $\text{CoO}$  vorliegt.

B. Katalysatoren mit Nickel als Grundmetall.

Sabatier und Senderens<sup>23)</sup> gelang es im Jahre 1902 zum ersten Mal, Kohlenoxyd mit Wasserstoff in Gegenwart von metallischem Nickel bei  $250^{\circ}\text{C}$  zu reduzieren; sie erhielten jedoch ausschließlich Methan und keine höheren Kohlenwasserstoffe<sup>24)</sup>. Heute wissen wir, daß die von ihnen gewählte Temperatur zu hoch war, und daß sie bei einer Senkung der Reaktionstemperatur vielleicht auch andere Kohlenwasserstoffe erhalten hätten, vorausgesetzt, daß der Nickel-Kontakt bei niedrigerer Temperatur überhaupt noch eine nennenswerte Aktivität besaß. Seit 1931 haben Frans Fischer und K. Meyer<sup>13)</sup> eine große Anzahl von zur Benzinsynthese geeigneter Mehrstoff-Katalysatoren mit Nickel als Grundmetall herangezüchtet, die den besten Kobalt-Kontakten in Bezug auf Aktivität, Leistungsdauer und Regenerierbarkeit fast gleichwertig sind. Damit wurde gezeigt, daß das Nickel durch Zusatz bestimmter Aktivatoren die Reduktion des Kohlenoxyds nicht bis zum Methan, sondern in erster Linie bis zu dem hypothetischen Radikal  $\text{CH}_2$  aktiviert, aus dem dann durch Polymerisation höhere Kohlenwasserstoffe entstehen können.

Für die Untersuchung dieser Katalysatoren bezüglich der Zusammenhänge zwischen Reduzierbarkeit und Aktivität

wurde der gleiche Weg wie bei den Kobalt-Kontakten eingeschlagen, d.h., es wurden zunächst die Verhältnisse bei einem reinen Nickel-Kontakt geprüft und dann erst wurde Schritt für Schritt der Einfluß der einzelnen Aktivatoren festgestellt.

### 1) Reine Nickel-Kontakte.

Diese Katalysatoren wurden durch Fällung von Nickelnitrat mit Kaliumcarbonat in der Kälte<sup>13)</sup> hergestellt. Der Niederschlag wurde zum Sieden erhitzt, abfiltriert, gut ausgewaschen und bei 105°C getrocknet. Um die Wirkung der Kieselgur als Trägermaterial auf die Reduzierbarkeit zu untersuchen, wurden Kontakte mit und ohne Träger hergestellt, und zwar war bei den Katalysatoren mit Träger das Verhältnis Metall : Kieselgur = 1 : 1. Die Ergebnisse der Untersuchung über die Reduzierbarkeit und Aktivität reiner Nickel-Kontakte zeigen Tafel 19 und Abb. 3.

In Tafel 19 und Abb. 3 fällt vor allem, ähnlich wie ~~bei den Kobalt-Kontakten, der stark reduktionshemmende~~ Einfluß der Kieselgur auf, denn während der Kontakt mit Träger nach einer Reduktion bei 210°C nur zu 4 % als Metall vorliegt (Versuch 1), ist der gleiche Katalysator ohne Kieselgur bereits zu 84 % bis zum Metall reduziert (Versuch 7) und schon bei 300°C ist die Reduktion eine vollständige (Versuch 9). Die erzielbare Kontraktion (bei einer Versuchstemperatur von 200°C z.B.) zeigt dagegen ein wesentlich anderes Bild. Der Kontakt mit Träger ist bei weitem besser und zwar ist er um so aktiver, je größer der Metallgehalt ist (Versuch 1 - 6). Bei dem Katalysator ohne Träger ist die Wirksamkeit sehr gering

000093

- 49 -

T a f e l 19.

Abhängigkeit des Metallgehaltes und der Aktivität reiner Nickel-Kontakte mit und ohne Kieselgur von der Reduktionstemperatur.

15 Std. H<sub>2</sub>

Nr	Katalysator	Reduktions- temp. °C	Metall- gehalt in %	Kontraktion in % bei °C		
				200	225	250
1		210	3,8	2,7		
2		250	14,3	-		
3	Ni <u>auf</u> Kieselgur	300	51,0	30,0		
4		350	66,5	45,0		
5		400	71,0	-		
6		450	74,8	55,5		
7		210	83,8	3,0	13,0	34,0
8		250	93,9	-	-	-
9	Ni <u>ohne</u> Kieselgur	300	99,2	3,0	4,4	11,8
10		350	100,0	3,8	5,9	11,8
11		400	100,0	-	-	-
12		450	100,0	1,5	1,5	3,0

(Vergl. Versuch 4 und 10) und nimmt mit steigendem Metallgehalt immer mehr ab (Versuch 7 - 12). Selbst bei höheren Betriebstemperaturen werden die Umsätze eines Trägerkontaktes nicht erreicht. Nach Nikitin<sup>60)</sup> beginnt bei der Reduktion von Nickelkatalysatoren ohne Träger oberhalb 370°C die oberflächenmindernde Rekristallisation, d.h., bei dieser Temperatur verschwinden die feinkristallinen aktiven Stellen und die Aktivität nimmt damit ab (s. Abb. 3). Die Kieselgur verhindert also eine zu weitgehende Reduktion und die Verminderung der Oberfläche durch Rekristallisation.

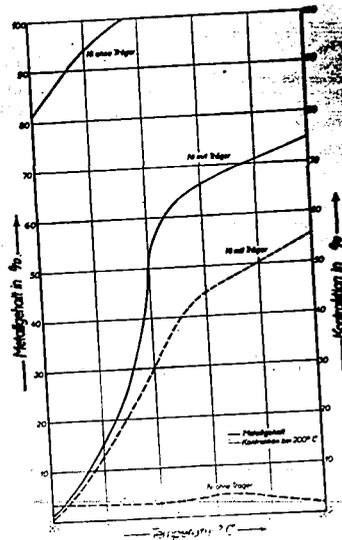


Abb. 3: Abhängigkeit des Metallgehaltes und der Aktivität reiner Nickel-Kontakte mit und ohne Kieselgur von der Reduktionstemperatur.

## 2) Nickel-Kontakte mit Thorium-Zusatz.

Im Jahre 1931 veröffentlichten Franz Fischer und K. Meyer<sup>15)</sup> eine Arbeit über die Verwendbarkeit von Nickel-Katalysatoren für die Benzinsynthese, in der unter anderem über den aktivierenden Einfluß eines Zusatzes von 18 % Thoriumoxyd auf Nickel-Kontakte berichtet wird. Russel und Taylor<sup>25)</sup> hatten schon vorher gefunden, daß man die Aktivität des Nickels mit Hilfe von Thorium so weit steigern kann, daß die Geschwindigkeit der Reduktion von Kohlendioxyd durch Wasserstoff zu Methan etwa verzehnfacht wird. Auch Nedsoforth<sup>26)</sup> sowie Armstrong und Hildsch<sup>27)</sup> beschäftigten sich mit der beschleunigenden Wirkung des

Thoriumoxyds auf Nickel-Kontakte und Kemmer<sup>28)</sup> erwähnt, daß bei einem Zusatz von Thoriumoxyd zum Nickelkatalysator die notwendige Hydrierungstemperatur stark herabgesetzt wird für Kohlenoxyd. Über die Ursache des aktivierenden Einflusses von Thoriumoxyd geben einige der erwähnten Autoren bereits Vermutungen an und zwar soll nach Russel und Taylor<sup>25)</sup> z.B. der Zusatz von Thoriumoxyd vor allem die Oberfläche und die Adsorptionsfähigkeit des Nickel-Kontaktes vergrößern. Da Franz Fischer und K. Meyer<sup>13)</sup> gefunden hatten, daß der Nickel 18 % Thoriumoxyd-Katalysator erst nach einer Reduktion bei 450°C seine beste Aktivität erreicht, wurde die Wirkung des Thoriumoxyds auf die Reduzierbarkeit bei verschiedenen Temperaturen untersucht, um die Beziehungen zwischen Metallgehalt und Aktivität aufzuklären.

In Tafel 20 sind zum besseren Vergleich auch die mit reinen Nickel-Katalysatoren erhaltenen Werte nochmals angegeben. Bei einer Reduktionstemperatur von 350°C wirkt der Thoriumoxyd-Zusatz, ebenso wie bei Kobalt-Kontakten, stark reduktionshemmend, denn der Metallgehalt ist nur ungefähr halb so groß wie bei einem reinen Nickel-Kontakt (Versuch 1 und 2). Bei einer Steigerung der Reduktionstemperatur auf 450°C wirkt merkwürdigerweise das Thoriumoxyd nicht mehr erniedrigend auf den Metallgehalt, vielmehr steigt derselbe noch von 75 % auf 85 % an (Versuch 3 und 4). Worauf dieses Verhalten zurückzuführen ist, ist noch vollkommen ungeklärt.

T a f e l 20.

Einfluß des Thoriumoxyds auf die Reduzierbarkeit und Aktivität von Nickel-Kontakten mit Kieselgur als Träger.

15 Std. H<sub>2</sub>

Nr	Katalysator	Reduktions- temp. °C	Metallge- halt in %	Ver- suchs- temp. °C	Kon- trak- tion in %	Fl. Prod. g/cbm Mischgas
1	Ni	350	66,5	200	45	Spuren
2	Ni - 18% ThO <sub>2</sub>		35,0	171	57	60
3	Ni	450	74,8	200	55,5	Spuren
4	Ni - 18% ThO <sub>2</sub>		85,0	171	69	84

Wenn auch der Nickel-Thoriumoxyd-Katalysator erst nach einer Reduktion bei 450°C seine optimale Wirksamkeit erreicht, so erweist sich doch das Thoriumoxyd schon bei niedriger Temperatur als ein guter Polymerisator. Nach einer Reduktionstemperatur von 350°C wird bereits bei einer Synthesetemperatur von 171°C eine Ausbeute von 60 g/cbm Mischgas erreicht (Versuch 2), während mit einem gleichen Kontakt ohne Thoriumoxyd-Zusatz nur Spuren Öl erhalten werden (Versuch 1). Man erkennt jedoch, daß bei Nickel-Kontakten ein Metallgehalt von 35 %, wie er bei einer Reduktionstemperatur von 350°C erzielt wird, zur Erlangung der optimalen Wirksamkeit nicht ausreicht.

2) Nickel-Kontakte mit Kupfer-Zusatz.

Nach Franz Fischer und K. Meyer<sup>13)</sup> müssen Nickel-Thoriumoxyd-Kontakte bei 450°C reduziert werden, wenn sie bei dem anschließenden Betrieb mit Synthesegas hohe Aus-

beuten an flüssigen Produkten liefern sollen. Diese nicht zu umgehende Reduktion mit Wasserstoff bei  $450^{\circ}\text{C}$  bedeutet für die Durchführung der Benzinsynthese im Großbetrieb gewisse apparative Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde wäre eine Reduktionsmöglichkeit bei niedriger Temperatur, die natürlich zu derselben Aktivität der Nickel-Kontakte wie bei Anwendung hoher Temperaturen führen müßte, von besonderem Wert. Eine Herabsetzung der Reduktionstemperatur wird sicherlich, genau wie bei den Kobalt-Katalysatoren (Abschnitt A 3), der Zusatz von Kupfer bewirken, wobei allerdings zu bedenken ist, daß sich Nickel und Kupfer in weit höherem Maße legieren als Kobalt und Kupfer. Diese erhöhte Legierungsfähigkeit kann daher schon bei weit niedrigerer Temperatur eine Vernichtung der aktiven Oberfläche hervorrufen.

So war schon früher gefunden worden<sup>13)</sup>, daß selbst für die Methanbildung ein Zusatz von Kupfer verschlechternd auf die Aktivität wirkt. Das gleiche Ergebnis fanden Franz Fischer und K. Meyer<sup>29)</sup> bei Nickel-18 % Thoriumoxyd-Kontakten mit 10 % bzw. 20 % Kupfer. Während der Nickel-Thoriumoxyd-Katalysator nach einer Reduktion bei  $450^{\circ}\text{C}$  84 g flüssige Produkte/cbm Mischgas lieferte, sank die Ausbeute durch den Zusatz von 20 % Kupfer auf maximal 12 g.

Um ein Bild von der Wirkung des Kupfer-Zusatzes auf die Reduzierbarkeit und Aktivität eines Nickel-Kontaktes zu erhalten, wurden kieselgurhaltige Nickel-Katalysatoren mit verschiedenem Kupfergehalt hergestellt, die Reduzierbarkeit bei  $180^{\circ}\text{C}$  und  $210^{\circ}\text{C}$  ermittelt und gleichzeitig die Aktivität bei einer bestimmten Versuchstemperatur gemessen.

000098

- 54 -

Das Kupfer wurde stets gleichzeitig mit dem Nickel durch Kaliumcarbonat in der Kälte ausgefällt. Anschließend wurde zum Sieden erhitzt, abgenutscht, sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen und bei 105°C getrocknet. Die mit diesen Katalysatoren erzielten Versuchsergebnisse zeigt Tafel 21.

T a f e l 21.

Einfluß der Kupfermenge auf die Reduzierbarkeit und Aktivität von kieselgurhaltigen Nickel-Kontakten.

15 Std. H<sub>2</sub>

Versuchstemperatur 248°C

Nr	Katalysator	Reduktionstemp. C	Metallgehalt in %	Kontraktion in %
1	Ni		0,9	
2	Ni - 1% Cu		2,1	
3	Ni - 2% Cu	180	2,2	
4	Ni - 5% Cu		5,5	
5	Ni - 10% Cu		8,2	
6	Ni - 20% Cu		14,2	
7	Ni		3,6	40
8	Ni - 1% Cu		3,7	-
9	Ni - 2% Cu	210	8,1	26
10	Ni - 5% Cu		11,1	26
11	Ni - 10% Cu		15,5	19
12	Ni - 20% Cu		30,0	11

Aus den angeführten Zahlen erkennt man den reduktions-erleichternden Einfluß des Kupfers. Bereits ein Zusatz von 2 % bewirkt sowohl bei 180°C als auch bei 210°C ein Ansteigen des Metallgehaltes um mehr als das Doppelte (Versuche 1 und 3, 7 und 9) und bei einem Gehalt von 20 % Kupfer ist der Metallgehalt auf das zehn- bis fünfzehnfache des glei-

000099

- 55 -

chen Kontaktes ohne Zusatz gestiegen (Versuche 1 und 6, 7 und 12). Mit dem starken Ansteigen der Reduzierbarkeit ist aber gleichzeitig ein Absinken der Aktivität verbunden, wahrscheinlich deshalb, weil Nickel mit Kupfer in jedem Verhältnis Mischkristalle zu bilden vermag. So fällt z. B. bei einer Reduktionstemperatur von  $210^{\circ}\text{C}$  und einem Zusatz von 2 % Kupfer die Kontraktion bei  $248^{\circ}\text{C}$  von 40 % auf 26 % (Versuch 7 und 9) und mit steigendem Kupfergehalt wird die erzielbare Aktivität immer geringer (Versuch 11 und 12).

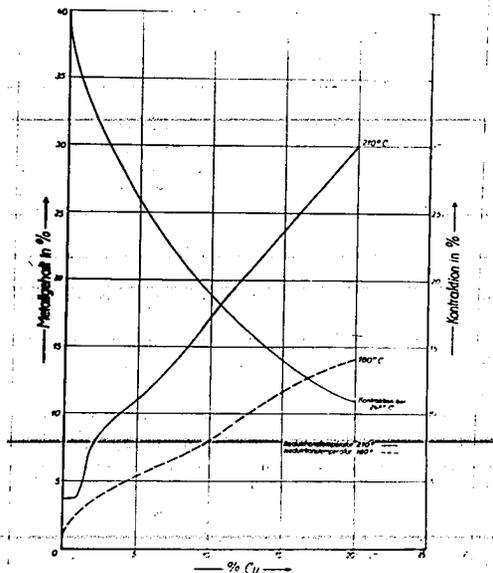


Abb. 4: Einfluß der Kupfermenge auf die Reduzierbarkeit und Aktivität von kieselgurhaltigen Nickel-Kontakten.

15 Std.  $\text{H}_2$

Versuchstemperatur:  $248^{\circ}\text{C}$ .

000100

In Abb.4 sind die in Tafel 21 wiedergegebenen Zahlenwerte graphisch aufgetragen, wobei besonders deutlich das steile Abfallen der Aktivitätskurve bei nur geringem Kupfer-Zusatz auffällt. Es soll noch ausdrücklich erwähnt werden, daß die Kontakte mit mehr als 2 % Kupfer mit 2 n Salzsäure zersetzt wurden, um Fehlresultate durch den bei der Auflösung von metallischem Kupfer in 5 n Salzsäure entstehenden Wasserstoff zu vermeiden (siehe Abschnitt A, 3).

Armstrong und Hilditch<sup>30)</sup> erhielten zur Olydrierung besonders geeignete Nickel-Kupfer-Katalysatoren, wenn sie Nickel- und Kupfernitrat in Gegenwart von Kieselgur als Träger gemeinsam mit Natriumcarbonat unvollständig fällten. Hierbei soll sich  $\text{NiCu}(\text{CO}_3)_2$  bilden, das sich angeblich besonders leicht reduzieren läßt.

Um die eventuelle Eignung solcher Kontakte für die Benzinsynthese festzustellen, wurden Nickel- und Kupfernitrat mit 80 % der theoretischen Menge Natriumcarbonat gefällt und auf Reduzierbarkeit und Aktivität geprüft.

T a f e l 22.

Reduzierbarkeit und Aktivität von unvollständig gefällten Ni-Cu-Kontakten mit Kieselgur als Träger.

15 Std.  $\text{H}_2$  :  $210^\circ\text{C}$

Versuchstemperatur:  $248^\circ\text{C}$

Nr	Katalysator	Art der Fällung	Metallgehalt in %	Kontraktion in %
1		vollständig	8,1	26
2	Ni - 2 % Cu	unvollständig	7,6	23
3		vollständig	11,1	26
4	Ni - 5% Cu	unvollständig	13,3	13,7

Aus Tafel 22 läßt sich ersehen, daß eine leichtere Reduzierbarkeit von Nickel-Kontakten bei nur unvollständiger Fällung des Kupfers nicht festzustellen war. Auch die Aktivität verbesserte sich nicht, sie sank vielmehr bei dem Kontakt mit 5 % Kupfer auf die Hälfte im Vergleich zum vollständig gefällten Kontakt (Versuch 3 und 4).

In einer Untersuchung über Nickel-Katalysatoren haben Franz Fischer und K. Meyer<sup>13)</sup> schon darauf hingewiesen, daß Ätznatron als Fällungsmittel vollkommen ungeeignet ist und daß die besten Ergebnisse nur durch Fällung mit Alkalicarbonat erreicht werden können.

Es war nun interessant, festzustellen, wie sich die mit Natronlauge gefällten Nickel-Kontakte im Gegensatz zu den unter Optimalbedingungen hergestellten Katalysatoren bei der Reduktion mit Wasserstoff verhalten.

T a f e l 23.

Einfluß des Fällungsmittels auf den Metallgehalt und die Aktivität von Ni-Kontakten mit Kieselgur als Träger.

15 Std. H<sub>2</sub> : 210°C.

Nr	Katalysator	gefällt mit	Metallgehalt in %	Versuchtemp. °C	Kontraktion in %
1	Ni	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3,6	248	40
2		NaOH	0,0	250	11
3	Ni - 2% Cu	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,1	248	26
4		NaOH	0,0	250	15

Wie Tafel 23 zeigt, wird durch die Fällung mit Ätznatron die Reduzierbarkeit des Nickels bei 210°C selbst

000102

- 58 -

in Gegenwart des reduktionserleichternden Kupfers bis auf 0 % herabgesetzt. Parallel dazu sinkt die Aktivität bis um 75 % des bei einem normal hergestellten Kontakt erreichbaren Wertes.

#### 4) Nickel-Kontakte mit Silber-Zusatz.

Auf seine Eignung als Aktivator<sup>19)</sup> und reduktionserleichternder Zusatz für Nickel-Kontakte wurde auch das Silber untersucht. Wie aus Tafel 24 hervorgeht, war das Ergebnis negativ.

#### T a f e l 24.

Einfluß des Silbers auf die Reduzierbarkeit und Aktivität von Ni-Kontakten mit und ohne Kieselgur.

15 Std. H<sub>2</sub>

Versuchstemperatur: 248°C.

Nr	Katalysator	Reduktions-temp. °C	Metallgehalt in %	Kontraktion in %
1	Ni	210	3,6	40
2	Ni - 2% Ag	210	3,4	17
3	Ni		14,3	50
4	Ni - 3% Ag	250	27,3	38
5	Ni <u>ohne</u> Kg.		93,9	3
6	Ni - 3% Ag <u>ohne</u> Kg.		92,7	1,4
7	Ni - 2% Cu	210	8,1	26
8	Ni - 2% Cu - 2% Ag		7,3	21

Bis auf eine einzige Ausnahme (Versuch 3 und 4), hatte der Silber-Zusatz keinen Einfluß auf die Reduzierbarkeit; der Metallgehalt war stets der gleiche. Auf die Aktivität wirkte das Silber ungünstig ein. Auch bei gleich

seitiger Anwesenheit von Nickel und Kupfer wird sowohl die Reduzierbarkeit als auch die Aktivität nicht erhöht (Versuch 7 und 8).

### 5) Nickel-Kontakte mit Mangan-Zusatz.

Nachdem es gelungen war, als Grundmetall für den Benzinkatalysator anstelle des Kobalts das weitaus billigere Nickel zu verwenden, versuchten Franz Fischer und K. Meyer<sup>13)</sup>, auch für das Thorium ein billigeres Metall als Aktivator ausfindig zu machen. Eine erstaunliche Wirkung zeigte das Mangan, wenn es zusammen mit Nickel gefällt wurde. So konnten bei einem Zusatz von 20 % Mangan (die optimale Menge liegt zwischen 15 und 20 %) und einer Versuchstemperatur von 190°C bis 200°C 84 g flüssige Produkte/cbm Mischgas erhalten werden. Wie wirkt nun das Mangan auf die Reduzierbarkeit des Nickel-Kontaktes ?

### T a f e l 25.

Einfluß des Mangans auf die Reduzierbarkeit und Aktivität von Ni-Kontakten mit Kieselgur.

15 Std. H<sub>2</sub>      ThO<sub>2</sub>-Gehalt: 13 %; Mn-Gehalt, wenn nicht angegeben 15 %; Mischkatalysatoren: Co : Ni = 1 : 1.

Nr	Katalysator	Reduktions- temp. °C	Metallge- halt in %	Versuchs- temp. °C	Kontraktion in %
1	Ni	400	71,0	200	50
2	Ni - 20% Mn	400	70,0	195	61
3	Ni - ThO <sub>2</sub>	350	35,0		57
4	Ni - ThO <sub>2</sub> - Mn	350	30,0	171	76
5	Ni - ThO <sub>2</sub>	450	85,0		69
6	Ni - ThO <sub>2</sub> - Mn	450	94,2		31

T a f e l 25. (Fortsetzung)

Nr	Katalysator	Reduktions- temp. °C	Metallge- halt in %	Versuchs- temp. °C	Kontraktion in %
7	Co/Ni - ThO <sub>2</sub>	350	75,4		78
8	Co/Ni - ThO <sub>2</sub> Mn	350	69,1	171	77
9	Co/Ni - ThO <sub>2</sub>	450	90,5		77
10	Co/Ni - ThO <sub>2</sub> Mn	450	89,5		32

Überraschenderweise wirkt nach Tafel 25 der Zusatz von Mangan zu einem Nickel-Katalysator nicht hemmend auf die Reduzierbarkeit wie bei den Kobalt-Kontakten (Abschnitt A, 7), sondern er begünstigt im Gegenteil die Reduktion. Bei einem reinen Nickel-Katalysator verändert ein Mangan-gehalt von 20 % allerdings noch nicht den Metallgehalt, sondern er beträgt nach einer 15 stündigen Reduktion bei 400°C in beiden Fällen ungefähr 70 % (Versuch 1 und 2). Die Kontraktion ist dagegen trotz der niedrigeren Versuchstemperatur schon wesentlich angestiegen, und während der reine Nickel-Katalysator nur Spuren Öl bildete, konnten mit dem manganhaltigen Kontakt über 70 g flüssige Produkte/cbm Mischgas erzielt werden (in Tafel 25 nicht angegeben). Bei einem Nickel-Thoriumoxyd-Katalysator zeigt sich dagegen der stark reduktionserleichternde Einfluß des Mangans. Nach einer Reduktion bei 350°C lag dieser Kontakt nur zu 35 % als Metall vor und war nicht sehr aktiv (Versuch 3). Durch einen Zusatz von 15 % Mangan stieg der Metallgehalt um mehr als das Doppelte auf 80 % und beim Umstellen auf Synthesegas wurde eine Kontraktion von 76 %

erzielt (Versuch 4). Auch bei Reduktionstemperaturen von  $450^{\circ}\text{C}$  wirkt das Mangan erleichternd auf die Reduzierbarkeit, wenn auch nicht mehr in dem gleichen Maße (Versuch 5 und 6). Während aber der Nickel - 18 % Thoriumoxyd-Katalysator erst nach einer Reduktion bei  $450^{\circ}\text{C}$  für die Benzinsynthese geeignet ist (Abschnitt B, 2 und Tafel 25, Versuch 5), scheint der manganhaltige Kontakt bei dieser Reduktionstemperatur schon beträchtlich seine aktive Oberfläche verloren zu haben (Versuch 6). Demnach übernimmt im Falle der Nickel-Kontakte das Mangan ungefähr die gleiche Rolle wie das Kupfer bei den Kobalt-Katalysatoren, denn es ermöglicht die Reduktion des Nickel-Thoriumoxyd-Kontaktes bei einer Temperatur, die, wenn sie auch noch nicht in der Nähe der Synthesetemperatur liegt, doch immerhin um  $100^{\circ}\text{C}$  niedriger ist als bei gleichen Katalysatoren ohne Mangan-Zusatz.

Da das Mangan bei Kobalt- und Nickel-Kontakten vollkommen verschieden auf die Reduzierbarkeit wirkt, wurde auch noch sein Verhalten bei Kobalt-Nickel-Mischkatalysatoren, in denen das Verhältnis Kobalt : Nickel = 1 : 1 war, geprüft. Bei diesen Kontakten wird der Einfluß des Mangans auf den Metallgehalt fast ganz aufgehoben. Der Kobalt-Nickel-Thoriumoxyd-Katalysator z.B. ist nach einer Wasserstoffbehandlung bei  $350^{\circ}\text{C}$  zu 75 % als Metall vorhanden; bei einem Zusatz von Mangan ist der Reduktionsgrad fast der gleiche (Versuch 7 und 8) und beide Kontakte sind schon bei einer Betriebstemperatur von  $171^{\circ}\text{C}$  hochaktiv. Reduziert man bei  $450^{\circ}\text{C}$ , so sind die Unterschiede im Metallgehalt vollkommen verschwunden (Versuch 9 und 10), doch zeigt

sich auch hier, daß die manganhaltigen Nickel-Kontakte bei einer so hohen Reduktionstemperatur ihre Aktivität zum Teil einbüßen.

Ganz ähnlich verhielt sich ja auch das Kupfer bei den Kobalt-Katalysatoren; eine Erhöhung der Reduktionstemperatur von 200°C auf 350°C bewirkte infolge Legierungsbildung ein starkes Absinken der Kontraktion (Tafel 6, Versuch 4 und 9).

#### 6) Nickel-Kontakte mit Aluminium-Zusatz.

Bei Untersuchungen über den Ersatz des Thoriums als Aktivator für Nickel-Katalysatoren stellten Franz Fischer und K. Meyer<sup>13)</sup> fest, daß das Aluminium für diesen Zweck wenig geeignet ist. Aluminium vermag wohl das Nickel in geringfügiger Weise zu aktivieren; dabei erhöht sich aber in erster Linie die Methan-Ausbeute, ohne daß flüssige Produkte in beträchtlicher Menge auftreten. Die Wirkung auf die Reduzierbarkeit dagegen ist ganz ähnlich wie die des als guter Aktivator erkannten Thoriums.

Bei einer Reduktionstemperatur von 350°C erschwert nach Tafel 26 ein Zusatz von Aluminium die Reduzierbarkeit beträchtlich (Versuch 1 und 2). Trotzdem steigt die Kontraktion von 45 % auf 61 %; die Ölbildung ist nur sehr gering. Reduziert man aber bei 450°C, so erhöht der Aluminium-Zusatz den Metallgehalt im Vergleich zum Aluminium-freien Kontakt um 9 % (Versuch 3 und 4) und gleicht in diesem merkwürdigen Verhalten dem Thorium. Die Aktivität steigt bei der erhöhten Reduktionstemperatur noch an (Versuch 2 und 4).

000197

- 63 -

T a f e l 26.

Einfluß des Aluminiums auf die Reduzierbarkeit und Aktivität von Ni-Kontakten mit Kieselgur.

15 Std. H<sub>2</sub>

Versuchstemperatur: 200°C

Nr	Katalysator	Reduktions-temp. °C	Metallgehalt in %	Kontraktion in %	g flüssige Prod./cbm Mischgas
1	Ni	350	66,5	45	Spuren
2	Ni - 15% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		34,8	61	wenig Öl
3	Ni	450	74,8	55,5	Spuren
4	Ni - 15% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		83,2	70	wenig Öl

2) Nickel-Kontakte mit Aluminium- und Mangan-Zusatz.

Die mit Nickel-Mangan-Kontakten erzielbaren Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen können nach Frans Fischer und K. Meyer<sup>13)</sup> noch durch einen geringen Zusatz von Aluminium verbessert werden und zwar erhöht sich dabei die maximale Menge auf 96 g/cbm Mischgas. Am besten eignet sich ein Katalysator von der Zusammensetzung: Ni + 10 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 20 % Mn, der im folgenden als Nickel-Normalkontakt bezeichnet wird. Ein Nachteil dieses Katalysators ist jedoch, daß er erst nach einer Reduktion bei 450°C seine höchste Aktivität erreicht; reduziert man unterhalb von 350°C, so ist er fast vollkommen inaktiv<sup>29)</sup>.

Besonders günstig ist es, wenn der Normalkontakt nicht mit reinem Wasserstoff, sondern mit Ammoniak-haltigem Wasserstoff reduziert wird<sup>16)</sup>. Bei gleicher Reduktionstemperatur (450°C) erhält man bei der Reduktion mit Ammo-

niak-haltigen Wasserstoff eine noch höhere Ausbeute an flüssigen Produkten, nämlich bis 107 g/cbm Mischgas. Die aktivierende Wirkung des Ammoniaks macht sich aber auch bei bedeutend niedrigeren Temperaturen bemerkbar; so hat z.B. der bei 350°C mit Wasserstoff/Ammoniak reduzierte Katalysator den gleichen Verflüssigungsgrad wie der bei 450°C ohne Ammoniak reduzierte Normalkontakt. Man muß also annehmen, daß das Ammoniak die Reduktion des Nickeloxides zu Metall weitgehendst begünstigt, sodaß bereits bei niedrigeren Reduktionstemperaturen ungefähr der gleiche Metallgehalt erreicht wird wie bei Temperaturen, die ohne Gegenwart von Ammoniak um 100°C höher liegen. Tafel 27 zeigt die Abhängigkeit des Metallgehaltes und der Aktivität eines Normalkontaktes von den verschiedensten Reduktionstemperaturen.

Ein Teil des Katalysators wurde nach der Fällung 2 Std. mit 2 n Natronlauge im Autoklaven bei 150°C erhitzt und anschließend normal ausgewaschen. Bei dieser Druckerhitzung wird das Nickelcarbonat in Hydroxyd umgewandelt. (In Tafel 27 ist diese Art des Kontaktes durch die Bezeichnung druckerhitzt gekennzeichnet). Wie aus Tafel 27 ersichtlich ist, läßt sich der Nickel-Normalkontakt bei 210°C überhaupt nicht reduzieren und verhält sich vollkommen inaktiv (Versuch 1 und 2). Bei 250°C tritt eine geringe Reduktion zum Metall ein (Versuch 3 und 4) und hier zeigt sich bereits der reduktionserleichternde Einfluß einer Wasserstoff/ Ammoniak-Behandlung; eine meßbare Kontraktion ist jedoch noch nicht vorhanden. Mit steigender Temperatur macht sich die günstige Wirkung des Ammoniaks

T a f e l 27.

Einfluß der Reduktionstemperatur und Reduktionsart auf den Metallgehalt und die Aktivität des Ni-Normalkontaktes.

Nr	Art der Herstellung	Reduktions-temp. °C	Reduktions-dauer in Std.	Reduziert mit	Metall-gehalt in %	Ver-suchs-temp. °C	Kontraktion in %	S fl. Prodg. obm Misch-gas
1	normal							
2	normal	210	15	H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	0,0 0,0	200	0,0 0,0	0,0 0,0
3	normal							
4	normal			H <sub>2</sub>	0,8		0,0	0,0
5	druckerhitzt	250	15	H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	2,3		0,0	0,0
6	druckerhitzt			H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	0,0 0,2	200	0,0 0,0	0,0 0,0
7	normal							
8	normal			H <sub>2</sub>	6,9		12,0	10
9	druckerhitzt	300	15	H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	17,2	199	28	35
10	druckerhitzt			H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	0,2 0,8	200	0,0 0,0	0,0 0,0
11	normal							
12	normal			H <sub>2</sub>	38,2		64	70
13	druckerhitzt	350	17	H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	65,3	197	72	94
14	druckerhitzt			H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	0,2 7,7	200	0,0 0,0	0,0 0,0
15	normal							
16	normal	400	17	H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	63,7 86,4	197	70 74	92 103
17	normal							
18	normal		4	H <sub>2</sub>	76,5		73	96,5
19	druckerhitzt	450		H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	87,8	194	75	106
20	druckerhitzt		15	H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	38,8 57,8	199	12 29	Spuren Spuren

immer mehr bemerkbar. Trotz vollkommen gleicher Reduktionsbedingungen ist s.B. bei 350°C der mit Wasserstoff/Ammoniak erzielbare Metallgehalt fast doppelt so groß wie der mit

Wasserstoff allein erhaltene (Versuch 11 und 12). Die Kon-  
traktion und Ausbeuten sind auch wesentlich höher; der bei  
350°C mit Wasserstoff/Ammoniak reduzierte Katalysator lie-  
fert fast die gleiche Menge an flüssigen Produkten wie der  
bei 450°C nur mit Wasserstoff reduzierte (Versuch 12 und  
17). Bei 450°C ist der Unterschied im Metallgehalt nicht  
mehr so bedeutend (Versuch 17 und 18); die Ausbeute ist  
jedoch bei dem mit Wasserstoff/Ammoniak behandelten Kon-  
takt noch um 10 g/cbm Mischgas höher. Wie Frans Fischer  
und K. Meyer<sup>16)</sup> fanden, ist auch die Lebensdauer der mit  
Wasserstoff/Ammoniak reduzierten Kontakte größer als die  
der nur mit Wasserstoff reduzierten.

Der mit Natronlauge druckerhitzte Katalysator, bei  
dem das Nickel als Hydroxyd vorliegt, ließ sich selbst mit  
Wasserstoff/Ammoniak bei Temperaturen bis 350°C nur spuren-  
weise reduzieren (Versuch 5 und 6, 9 und 10, 13 und 14)  
und seine Aktivität war Null. Hierdurch werden die Ver-  
suchsergebnisse von Tafel 23 bestätigt. Erst bei 450°C  
fand eine Reduktion zu Metall statt; auch hier war die  
reduktionserleichternde Wirkung des Ammoniaks zu beobach-  
ten (Versuch 19 und 20). Die Wirksamkeit der druckerhitz-  
ten und bei 450°C reduzierten Kontakte war jedoch nur sehr  
gering. Flüssige Produkte wurden in Spuren gebildet, da  
das Hauptreaktionsprodukt Methan war.

Nach Abschluß der Besprechung des Einflusses der  
verschiedensten Zusätze auf die Reduzierbarkeit und Wirk-  
samkeit von Kobalt- und Nickel-Katalysatoren ist es zweck-  
mäßig, bereits an dieser Stelle eine kurze Übersicht der  
gefundenen Resultate zu geben.

Ausgehend von den reinen Kobalt- und Nickel-Kontak-  
ten wurde die Wirkung verschiedener Aktivatoren auf die  
Reduzierbarkeit und Aktivität festgestellt. Ein Zusatz von  
Thoriumoxyd, Aluminiumoxyd und besonders von Mangan er-  
schwerte eine Reduktion der Kobalt-Katalysatoren beträcht-  
lich, während das Kupfer eine umgekehrte Wirkung ausübte.  
Es konnte festgestellt werden, daß ein Kontakt nur aktiv  
ist, wenn er vor der Synthese bis zu einem bestimmten Be-  
trag reduziert wird. Dieser erforderliche Mindest-Metall-  
gehalt ist je nach dem angewandten Aktivator vollkommen  
verschieden. Bei dem Kobalt-18 % Thoriumoxyd-Katalysator  
beträgt er bei einer Reduktionstemperatur von 350°C unge-  
fähr 25 % bis 27 % (bezogen auf Kobalt) und durch Zusatz  
von 2 % Kupfer (Reduktionstemperatur 210°C) hat er einen  
Durchschnittswert von 20 %. Manganhaltige Kontakte benöti-  
gen nur einen noch weitaus niedrigeren Reduktionsgrad  
(ungefähr 5 %). Ist der Katalysator nicht bis zu diesen  
Mindestbetrag reduziert, so sinkt seine Wirksamkeit, und  
zwar um so mehr, je geringer der Metallgehalt ist. Durch  
Verlängerung der Reduktionsdauer und Erhöhung der Strö-  
mungsgeschwindigkeit des zur Reduktion benutzten Wasser-  
stoffs kann der Metallgehalt und damit die Aktivität von  
Kontakten, die nach den üblichen Reduktionsbedingungen  
wenig wirksam sind, verbessert werden. Eine Erhöhung der  
optimalen Reduktionstemperatur steigert ebenfalls die Re-  
duzierbarkeit; gleichzeitig ist damit jedoch meist ein  
Absinken der Wirksamkeit infolge Sinterung oder Legierungs-  
bildung (besonders bei kupferhaltigen Kontakten) verbunden.  
Kieselgurhaltige Katalysatoren lassen sich nicht so weitge-  
hend wie trägerfreie Kontakte reduzieren. Trotzdem sind

000112

- 68 -

Katalysatoren mit Kieselgur aktiver, da der Zusatz des inerten Trägers eine Auflockerung bedingt und eine Rekristallisation der aktiven Zentren verhindert.

Kontakte mit Nickel als Grundmetall benötigen einen weitaus höheren Metall-Mindestgehalt als Kobalt-Katalysatoren. Ein Zusatz von Kupfer erleichtert die Reduzierbarkeit; er vermindert aber die <sup>Wirk-</sup>Wirkbarkeit, da Nickel und Kupfer in jedem Verhältnis Mischkristalle bilden. Während das Mangan die Reduzierbarkeit des Kobalts herabsetzt, begünstigt es bei Nickel-Kontakten die Reduktion. Auch Aluminium erleichtert bei 450°C die Reduzierbarkeit. Der Nickel-Normalkontakt muß zu 70 bis 80 % als Metall vorliegen, wenn er hochaktiv sein soll.

Q. Katalysatoren mit Eisen als Grundmetall.

Da die zur Zeit bekannten besten Eisen-Fällungskontakte keiner Reduktion mit Wasserstoff vor der Synthese bedürfen<sup>31)</sup>, wurden mit diesen Katalysatoren nur einige orientierende Versuche über die Reduzierbarkeit gemacht. Zunächst sei erwähnt, daß sich Eisen-Kontakte durch eine Reduktion mit Wasserstoff, bei der Synthesetemperatur, also zwischen 230°C und 240°C, nicht zu Metall reduzieren lassen. Erst oberhalb von 350°C findet eine Reduktion zu Eisen statt. Ein Zusatz von 15 % Aluminiumoxyd zu einem aus Eisenchlorür hergestellten Eisen-Kontakt setzt den erreichbaren Metallgehalt stark herab; bei einer Reduktionstemperatur von 450°C sinkt er z.B. von 79,6 % auf 43,4 % (Tafel 28, Versuch 1 und 2).

T a f e l 28.

Einfluß des Aluminiums auf die Reduzierbarkeit und Aktivität eines Fe-Kontaktes.

16 Std. H<sub>2</sub>

Versuchstemperatur: 235°C

Nr	Katalysator	Reduktions- temp. °C	Metallgehalt in %	Kontraktion in % nach Betriebsstunden			
				1	8	70	140
1	Fe aus FeCl <sub>2</sub>	450	79,6	1,5	-	4,5	1,0
2	Fe-15 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		43,4	21	27	-	9,0

Auf die Aktivität wirkt das Aluminiumoxyd dagegen vorübergehend günstig ein<sup>19)</sup>, und zwar kürzt es die Anlaufzeit des Katalysators wesentlich ab, so daß bereits nach 8 Betriebsstunden die Höchstkontraktion erreicht wird.

Diese aktivierende Wirkung des Aluminium-Zusatzes ist aber nur von vorübergehender Dauer, denn nach 140 Betriebsstunden ist die Kontraktion bereits wesentlich gesunken (Versuch 2). Da eine Reduktion von reinen Eisen-Kontakten bei hoher Temperatur, wie z.B. 450°C (Versuch 1) wahrscheinlich infolge Sinterung eine ungünstige Wirkung auf die Aktivität ausübt<sup>19)</sup>, kann man folgern, daß das Aluminium bei dieser Art von Katalysatoren eine Rekristallisation der Eisenteilchen für längere Zeit nicht zu verhindern vermag.

Es wurden auch einige Versuche über die Reduzierbarkeit des nach der Vorschrift von Fricke und Ackermann<sup>32)</sup> hergestellten synthetischen Nadeleisenerzes ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) gemacht. Über die Wirksamkeit des Nadeleisenerzes hinsichtlich der Kohlenoxyd-Hydrierung wurden von Frans Fischer und K. Meyer<sup>19)</sup> Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse über die Reduzierbarkeit sind aus Tafel 29 zu ersehen.

T a f e l 29.

Untersuchungen über die Reduzierbarkeit von synthetischem Nadeleisenerz.

Nr	Katalysator	Reduktions- temp. °C	Reduktions- dauer in Std.	Metallgehalt in %
1	Nadeleisenerz		15	0,0
2	Nadeleisenerz-25% Cu	250	15	0,0
3	Nadeleisenerz	350	17	3,6
4	Nadeleisenerz	450	14 1/2	38,9

Das Nadeleisenerz läßt sich also erst von 350°C ab reduzieren (Versuch 3), während unterhalb dieser Temperatur der Metallgehalt gleich Null ist (Versuch 1).

000115

- 71 -

Selbst ein Zusatz von 25 % Kupfer vermag die Reduktion bei 250°C nicht zu erleichtern (Versuch 2). Nach einer Reduktion bei 450°C liegt der Kontakt zu 39 % als Metall vor (Versuch 4), das sind nur 50 % des bei einem aus Eisenchlorür hergestellten Katalysator erreichbaren Wertes (Tafel 28, Versuch 1).

Zweiter Teil:Untersuchungen über die bei der Kohlung von Benzinkatalysatoren mit Kohlenoxyd oder Synthesegas erhaltenen Carbide.

In der Einleitung zu dieser Arbeit sind die beim Überleiten von Kohlenoxyd über Metalle der Eisengruppe entstehenden Carbide als die wahrscheinlichsten Zwischenprodukte der Benzinsynthese angesehen worden. Um sich ein einwandfreies Bild von den Veränderungen der Kontakte während der Synthese machen zu können, war es deshalb wünschenswert, zu erfahren, wie die benutzten Kobalt-, Nickel- und Eisen-Katalysatoren einerseits mit Kohlenoxyd und andererseits mit dem Synthesegas selbst reagieren. Dabei wurde das Hauptgewicht nicht so sehr auf die Isolierung eines bestimmten Carbides gelegt, sondern es sollte in erster Linie der Verlauf der Kohlung bei niedrigen Temperaturen untersucht werden.

Bevor die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen mitgeteilt werden, ist es zweckmäßig, eine kurze Übersicht des Schrifttums über die mit Kohlenoxyd erhaltenen Carbide der Eisenmetalle zu geben. Bei Kobalt und Nickel sind die Angaben äußerst spärlich. Auf Grund von Gleichgewichtsmessungen schließen Schenck, Krägeloh und Eisenstecken<sup>33)</sup> auf das Entstehen von  $\text{Co}_3\text{C}$  oberhalb von  $350^\circ\text{C}$ . Franz Fischer und H. Bahr<sup>34)</sup> kohlten bei  $270^\circ\text{C}$  und erhielten  $\text{Co}_3\text{C}_2$ . Wurde dieses Carbid mit Wasserstoff abgebaut, so konnte nur die Hälfte des Kohlenstoffs in Form von Methan erhalten werden. Beim Erscheinen der erwähnten Arbeit kündigte Franz Fischer bereits eine Nachprüfung dieser Ergebnisse an, die dann im folgenden Jahr durch H. Bahr und

Jessen<sup>35)</sup> erfolgte. Dieses Mal fanden die Verfasser bei 226°C bis 230°C neben einer geringen Menge Kohlenstoff nur  $\text{Co}_2\text{C}$ , das sich bei 250°C zu Methan abbauen ließ.

Meyer und Scheffer<sup>36)</sup> ließen bei 250°C Kohlenoxyd auf Nickel einwirken und erhielten ein Carbid  $\text{Ni}_x\text{C}$ , dessen genauere Zusammensetzung nicht bestimmt wurde. Wird Nickel bei 270°C mit Kohlenoxyd behandelt, so bildet sich nach H. Bahr und Th. Bahr<sup>37)</sup> ausschließlich  $\text{Ni}_3\text{C}$ . Tutiya<sup>38)</sup> erhielt dagegen bei der Kohlung von Nickel und Nickeloxyd neben  $\text{Ni}_3\text{C}$  noch ein Percarbid, dessen Existenz er röntgenographisch nachgewiesen haben will. Diesem Ergebnis widerspricht J. Schmidt<sup>39)</sup>, der nur das  $\text{Ni}_3\text{C}$ -Gitter beobachten konnte.

Wesentlich zahlreicher sind die Untersuchungen über die Reaktionsprodukte der Kohlengung von Eisen und Eisenoxyd. 1910 fanden Gautier und Clausmann<sup>40)</sup>, daß beim Überleiten von Kohlenoxyd oder von Gemengen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff über Eisen mehrere Carbide entstehen, von denen sie  $\text{Fe}_{12}\text{C}$  und  $\text{Fe}_5\text{C}$  für am wahrscheinlichsten halten. Hilpert und Dieckmann<sup>41)</sup> gelangten zu der Auffassung, daß bei der Kohlengung zunächst  $\text{Fe}_3\text{C}$  entsteht, das durch weiteres Kohlenoxyd in  $\text{Fe}_2\text{C}$  oder  $\text{FeC}$  überführt wird. Die beiden letztgenannten Carbide sollen jedoch sehr unbeständig sein. In einem zusammenfassenden Bericht über umfangreiche Arbeiten gibt R. Schenck<sup>42)</sup> an, daß bei Temperaturen unterhalb 600°C aus Eisen und Kohlenoxyd kohlenstoffreiche Percarbide entstehen können. Franz Fischer und H. Bahr<sup>34)</sup> erhielten bei 270°C  $\text{Fe}_3\text{C}_4$ . Von diesem Carbide ließ sich bei 450°C eine der Verbindung  $\text{Fe}_2\text{C}$  entsprechende Kohlenstoffmenge zu Methan hydrieren.

000118

- 74 -

Otto<sup>43)</sup> und Ritter<sup>44)</sup> folgern dagegen aus dem Verlauf ihrer bei 270°C erhaltenen Kohlungskurven auf das Entstehen von  $Fe_2C$ . U. Hofmann und Groll<sup>45)</sup> fanden in bei einer Temperatur von 270°C gekohlten Eisenmassen unbekannte Röntgenlinien, die sie dem Carbid  $Fe_2C$  zuordneten. Tutiya<sup>46)</sup> behauptet dagegen, daß diese "unbekannten" Linien von Eisenoxyden stammen und will nur  $Fe_3C$  nachgewiesen haben. Zum Schluß sei noch eine Arbeit von H. Bahr und Jessen<sup>47)</sup> erwähnt. Diese Autoren erhielten zwischen 226°C und 276°C aus Eisenoxyd  $Fe_2O_3$ , während die aus reinem Eisen unterhalb 400°C erhaltenen Präparate ein Gemisch von  $Fe_2C$  und  $Fe_3C$  darstellten.

Diese kurze Übersicht, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, zeigt, wie widerspruchsvoll die bis jetzt erhaltenen Kenntnisse von dem Kohlenoxydzerfall an Kobalt, Nickel und Eisen sind.

#### Versuchsordnung:

Zur Bestimmung des Verlaufs der Kohlung von Benzinkatalysatoren wurden jeweils 2 g (in einigen wenigen Fällen 4 g) Kobalt, Nickel oder Eisen angewandt. Nach der Reduktion (siehe Versuchsordnung im ersten Teil) wurde der Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt. Um hierbei eine Oxydation der pyrophoren Kontakte zu vermeiden, wurde der Stickstoff, bevor er mit dem Katalysator in Berührung kam, bei 360°C über reduziertes Kupfer geleitet. Dann wurde bei der jeweils gewünschten Temperatur mit reinem Kohlenoxyd (1 l Strömungsgeschwindigkeit/Std.) gekohlt. Das Kohlenoxyd wurde aus konz. Schwefelsäure und Ameisen-

säure hergestellt, zur Entfernung von Säurenebeln mit 30 %iger Kalilauge gewaschen und mit Calciumchlorid, konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxid getrocknet. Zwecks Befreiung von Sauerstoffspuren wurde es außerdem noch bei 360°C durch ein mit reduziertem Kupfer beschichtetes Rohr geleitet. Nach der Kohlung wurde der Katalysator durch sauerstofffreien Stickstoff von noch adsorbierten Kohlenoxyd befreit und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Zur Bestimmung des Kohlungsgrades wurde er in das mit Stickstoff ausgespülte Zersetzungsgefäß (siehe Abb. 1) gefüllt und mit 5 n Salzsäure zersetzt. (Der Einfluß der Säurekonzentration soll später besprochen werden.) Aus dem carbidisch gebundenen Kohlenstoff entstehen hierbei gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Aus ihrer Gesamtmenge und der zu bestimmenden C-Zahl kann darüber in Form von Carbid gebundene Kohlenstoff in g berechnet werden. Bei der Kohlung mit Mischgas ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ ) wurde genau so verfahren. (Das Synthesegas<sup>12</sup> bestand aus 29 Teilen Kohlenoxyd und 58 Teilen Wasserstoff.)

Es soll noch einmal ausdrücklich erwähnt werden, daß sämtliche Arbeiten in einer Atmosphäre von sauerstofffreiem Stickstoff verrichtet wurden.

In einigen Versuchsreihen wurde der Kontakt nach der Kohlung nicht zersetzt, sondern es wurde versucht, das gebildete Carbid mit kohlenoxydfreiem Elektrolytwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen zu Kohlenwasserstoffen abzubauen. Das Reaktionsgas wurde in einen 25 l-Gasometer, bei dem gesättigte Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit diente, aufgefangen. Die Gesamtgasmenge wurde gemessen, die bei der

Hydrierung entstandene Kohlenwasserstoffmenge durch Analyse bestimmt und so der gebundene Kohlenstoff in % ermittelt.

#### A.: Kohlunq von Kobalt-Kontakten:

##### 1) Kohlunq mit Kohlenoxyd.

Die Kohlunq von Kobalt-Katalysatoren wurde eingehend an den für die Benzinsynthese ausgezeichnet geeigneten Kobalt-18 % Thoriumoxyd-Kontakt untersucht. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde eine größere Menge des Kontaktes hergestellt, sodaß stets ein Katalysator von genau gleicher Aktivität angewandt werden konnte. Die Kohlenoxydbehandlung wurde nach verschieden langen Zeiten abgebrochen und der aufgekohlte Kontakt in der beschriebenen Weise zer-  
setzt. Die Kohlunqstemperatur war stets 210°C, und lag so  
nur ungefähr 20°C höher als die bei der Benzinsynthese  
angewandte Temperatur. Zur Zersetzung wurde 5 n Salzsäure  
benutzt. Wenn der Katalysator vollkommen benetzt war,  
ging die Auflösung schnell vonstatten und war meist in  
15 Minuten beendet. Die Kontakte lösten sich dabei voll-  
kommen; es war keine Spur eines schwarzen kohlenstofffäh-  
lichen Rückstandes zu beobachten, sondern die Lösung war  
stets klar. Das Auftreten flüssiger oder fester Kohlen-  
wasserstoffe konnte in keinem Fall beobachtet werden.

Da einige Autoren bei der Säurezersetzung carbidhal-  
 tiger Massen je nach der Stärke der angewandten Säure ver-  
 schiedene Reaktionsprodukte erhielten, wurde der Einfluß  
 der Säurekonzentration auf die Zusammensetzung eines auf-

*Vdes bei der Zersetzung*

000121

- 77 -

gekohlten Kobalt-Thoriumoxyd-Kontaktes erhaltenen Reaktionsgases geprüft. Es sollen hier 2 Gasanalysen mitgeteilt werden, die mit 2 n und 5 n Salzsäure erhalten wurden:

<u>Mit 2 n HCl</u>	Gesamtgasmenge	<u>Mit 5 n HCl</u>
774,7 nccm		766,2 nccm
23,1 %	CO <sub>2</sub>	23,6 %
0,5 %	s.K.W.	0,7 %
0,0 %	O <sub>2</sub>	0,1 %
0,2 %	CO	0,1 %
72,0 %	H <sub>2</sub>	71,6 %
1,7 %	K.W.	1,6 %
1,28	C-Zahl	1,25
2,5 %	N <sub>2</sub>	2,3 %

Man sieht hieraus, daß die Stärke der Säure keinen Einfluß auf die Zusammensetzung des Reaktionsgases hatte, denn die gefundenen geringen Unterschiede liegen innerhalb der Fehlergrenze der Gasanalyse. (Das Kohlendioxyd entsteht bei der Auflösung des zum Teil noch als Carbonat vorliegenden Kobalts.) Infolgedessen konnte die Zersetzung stets mit 5 n Salzsäure erfolgen, da die Reaktion so schneller zu Ende ging.

In Tafel 30 sind die bei der Kohlung eines Kobalt-18 % Thoriumoxyd-Kontaktes erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt; die letzte Spalte gibt an, wieviel g Kohlenstoff während der Kohlenoxydbehandlung von dem vorher bei 350°C reduzierten Katalysator aufgenommen worden sind.

Danach nimmt der Kontakt bis zu einer Kohlungszeit von 16 Std. langsam Kohlenstoff unter Bildung von Kobaltcarbid auf (Versuch 1 - 6). Nach dieser Zeit ist ein End-

000122

- 78 -

zustand erreicht und eine längere Kohlenoxydbehandlung selbst bis zu 128 Std., verursacht keine Änderung des Katalysators mehr (Versuch 6 - 9). Während bei den nur kurze Zeit gekohlten Kontakt im Zerstörungsgas keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe auftreten (Versuch 1 - 3), nimmt ihre Menge dann mit der Versuchsdauer zu (Versuch 4 - 6), um nach 16 Std. ungefähr konstant zu bleiben (Versuch 6 - 9).

T a f e l 30.

Einfluß der Kohlungszeit auf den Verlauf der Kohlung eines bei 350°C reduzierten Co-13 % ThO<sub>2</sub>-Kontaktes mit Kieselgur.

2 g Co

5 Std. H<sub>2</sub>

Metallgehalt: 21,9 % = 0,4380 g met. Co

Nr.	CO-Behandlung in Std.	Säuresersetzung				
		s.K.W. nccm	Gesamt-K.W. nccm	C-Zahl	Verbrennungs-CO <sub>2</sub> nccm	Carbid-C in g
1	1/2	0,0	4,3	1,60	6,9	0,0037
2	1	0,0	8,0	1,44	11,6	0,0062
3	2	0,0	15,1	1,58	23,9	0,0128
4	4	4,5	20,0	1,84	36,7	0,0196
5	8	4,5	19,8	1,63	32,3	0,0173
6	16	8,5	29,8	1,82	54,2	0,0290
7	32	9,4	26,0	1,96	50,6	0,0271
8	64	8,5	29,9	1,78	53,0	0,0284
9	128	8,8	24,7	2,05	50,4	0,0270

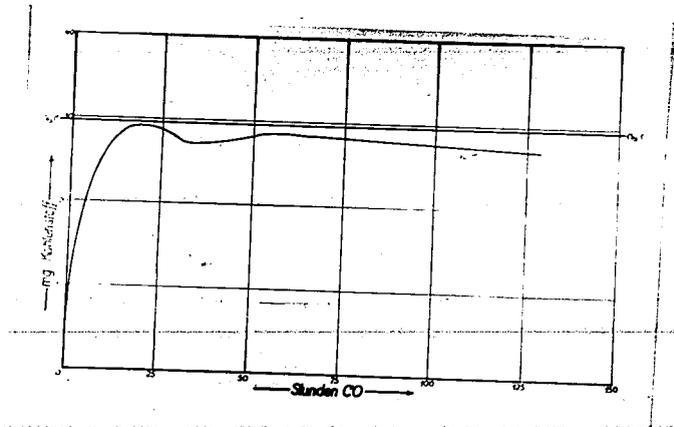
Aus der bei der Verbrennung der Gesamtkohlenwasserstoffe im Sauerstoffstrom erhaltenen Kohlensäure läßt sich leicht der im Kontakt vorhanden gewesene Carbid-

Kohlenstoff berechnen. Nach Tafel 30 nahm also der Kobalt-Thoriumoxyd-Katalysator im Höchstfall 0,0290 g Kohlenstoff auf (Versuch 6) und die Durchschnittsmenge von 4 Versuchen betrug ungefähr 0,0280 g (Versuch 6 - 9).

Was besagt nun dieser Wert? Der Metallgehalt des reduzierten Kontaktes betrug vor der Kohlung, wie durch Parallelversuche festgestellt wurde, 21,9 %. Von den angewandten 2 g Kobalt lagen also 21,9 % = 0,4380 g als Metall vor. Nur diese Menge konnte mit dem Kohlenoxyd unter Carbidbildung reagieren, da ein nicht reduzierter gekohlter Kontakt, wie später gezeigt werden soll, bei der Säurezersetzung keine Kohlenwasserstoffe liefert. Das einfachste Kobaltcarbid  $\text{Co}_3\text{C}$  enthält auf 100 Teile Kobalt 6,78 Teile Kohlenstoff, d.h., 0,4380 g Kobalt benötigen zur Bildung von  $\text{Co}_3\text{C}$  0,0297 g Kohlenstoff. Dieser Wert liegt sehr nahe bei der nach Tafel 30 vom Katalysator bei längeren Kohlzeiten aufgenommenen Kohlenstoffmenge (Versuch 6 - 9), sodaß man annehmen kann, daß das Kohlenoxyd bei 210°C mit metallischem Kobalt unter Bildung des Carbides  $\text{Co}_3\text{C}$  reagiert hat. Die Abweichungen von nur maximal 0,0020 g können dabei zum Teil durch die Ungenauigkeit der Gasanalyse verursacht worden sein. Weiter ist zu bedenken, daß der Reduktionsgrad trotz genauester Innehaltung gleicher Reduktionsbedingungen kleinen Schwankungen unterworfen ist. Beachtenswert ist noch, daß bei der Säurezersetzung des gekohlten Kontaktes höhere Kohlenwasserstoffe entstanden, da die C-Zahl stets größer als 1 war; sie lag bei den vollständig gekohlten Katalysatoren zwischen 1,82 und 2,05 (Versuch 6, 7 und 9). Man kann hieraus schließen,

daß dem  $\text{Co}_3\text{C}$  vielleicht die Formel  $(\text{Co}_3\text{C})_x$  zukommt.

Abb. 5 gibt die in Tafel 30 mitgeteilten Ergebnisse graphisch wieder. Es ist deutlich zu sehen, daß nach 16-stündiger Kohlunq ein Endzustand erreicht ist. Selbst nach den längsten Kohlunqzeiten bleibt die Kurve für den aufgenommenen Kohlenstoff immer etwas unter der Geraden, die den theoretischen Wert für  $\text{Co}_3\text{C}$  angibt.



**Abb. 5:** Einfluß der Kohlunqzeit auf die Kohlunq eines bei  $350^\circ\text{C}$  reduzierten Co-18 %  $\text{ThO}_2$ -Kontaktes mit Kieselgur.

2 g Co

5 Std.  $\text{H}_2$

Metallgehalt: 21,9 % = 0,4380 g met. Co.

Um die Bildung von  $\text{Co}_3\text{C}$  bei der Kohlenoxydbehandlung von metallischem Kobalt zu bestätigen, wurde ein Kobalt-18 % Thoriumoxyd-Kontakt bei  $400^\circ\text{C}$  reduziert und dann gekohlt. Bei der anschließenden Säurezersetzung mußten hier mehr Kohlenwasserstoffe als bei dem vorigen Versuch entstehen, da die erhöhte Reduktionstemperatur eine Erhöhung

006125

- 81 -

des Metallgehaltes von 21,9 % auf 62,7 % bewirkte. Das Ergebnis dieser Versuchsserie ist aus Tafel 31 ersichtlich.

T a f e l 31.

Einfluß der Kohlungszeit auf die Kohlung eines bei 400°C reduzierten Co-18 % ThO<sub>2</sub>-Kontaktes.

2 g Co

15 Std. H<sub>2</sub>

Metallgehalt: 62,7 % = 1,2540 g met. Co.

Nr	CO-Behandlung in Std.	Säureersetzung				
		S.K.W. nccm	Gesamt-K.F. nccm	C-Zahl	Verbrennungs-CO <sub>2</sub> nccm	Carbid-C in g
1	16	17,0	51,7	1,84	95,3	0,0511
2	32	17,4	75,4	1,95	145,3	0,0780
3	64	21,0	67,2	2,16	145,5	0,0780

Bei diesen Versuchen war nach 32 Std. die Kohlung beendet. Selbst wenn die Dauer der Kohlenoxydbehandlung verdoppelt wurde, nahm der Kontakt keinen Kohlenstoff mehr auf (Versuch 2 und 3). Die maximal aufgenommene Menge war 0,0780 g. Da der Katalysator entsprechend einem Metallgehalt von 62,7 % 1,2540 g metallisches Kobalt enthielt, mußten zur Bildung von Co<sub>3</sub>C 0,0850-g-Kohlenstoff mit dem Kobalt reagieren. Dieser Wert wurde also nicht ganz erreicht. Immerhin kann man sagen, daß auch hier das Auftreten des Carbides Co<sub>3</sub>C sehr wahrscheinlich ist, da der Kontakt keinen Kohlenstoff mehr aufnahm und bei der Säureersetzung kein elementarer Kohlenstoff abgeschieden wurde. Vielleicht war der Katalysator infolge der langen Reduktionsdauer bei 400°C schon etwas gesintert.

Die Feststellung, daß höchstwahrscheinlich das

Carbid  $\text{Co}_3\text{C}$  bei der Kohlenoxydbehandlung von metallischem Kobalt entsteht, widerspricht scheinbar den Ergebnissen einiger Autoren, die die gleiche Reaktion untersuchten. Franz Fischer und H. Bahr<sup>34)</sup> bestimmen den Verlauf der Kohlun- gung von Kobalt und Kobaltoxyd bei  $270^\circ\text{C}$  in der Weise, daß Kontakt mit Kontaktgefäß nach bestimmten Zeiten gewogen wurde. Die Gewichtszunahme entsprach einem Carbid  $\text{Co}_3\text{C}_2$ , von dem sich aber nur die Hälfte des Kohlenstoffs, also dem  $\text{Co}_3\text{C}$  entsprechend, mit Wasserstoff abbauen ließ. Wahr- scheinlich erhielten die Verfasser damals  $\text{Co}_3\text{C}$  und elemen- taren Kohlenstoff, der sich noch nicht bei  $270^\circ\text{C}$  zu Methan hydrieren läßt. Bei der Zersetzung des gekohlten Produktes mit Säuren wurde fast ausschließlich elementarer Kohlen- stoff abgeschieden; Kohlenwasserstoffe traten <sup>n</sup> nur in Spuren auf. Dieser Befund ist erklärlich: es wurde nicht in einer sauerstofffreien Atmosphäre gearbeitet, so daß ein Zerfall und eine Oxydation des Carbid-Kohlenstoffs eintraten konnte. Da Franz Fischer die Zahlenergebnisse nicht als genügend sicher gestellt betrachtete, kündigte er eine Nachprüfung an. H. Bahr und Jessen<sup>35)</sup> fanden im Verlauf der weiteren Untersuchungen, daß bei der Kohlun- gung bei  $230^\circ\text{C}$  eine Ge- wichtszunahme des Kontaktes erfolgte, die etwas größer als dem Carbid  $\text{Co}_2\text{C}$  entsprechend war, d.h., es entstand auch noch elementarer Kohlenstoff.  $\text{Co}_3\text{C}$  soll jedoch nie zu fassen gewesen sein. Eine Zersetzung des Carbides mit Säuren wurde nicht durchgeführt.

## 2) Kohlun- gung mit Mischgas.

Nachdem nachgewiesen worden war, daß bei der Kohlun- gung von Kobalt-Kontakten das Carbid  $\text{Co}_3\text{C}$  entsteht, wurde sur

000127

- 85 -

weiteren Klärung des Mechanismus der Benzinsynthese ein Katalysator nicht mit reinem Kohlenoxyd, sondern mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 2, wie es für die Synthese selbst verwandt wird, behandelt. Die Aufkohlung mußte hier langsamer verlaufen, da die Konzentration des Kohlenoxyds wesentlich geringer war. Immerhin war zu erwarten, daß auch hier ein Endzustand, ähnlich dem bei der Verwendung von unverdünntem Kohlenoxyd, erreicht wird. In Wirklichkeit zeigte sich, wie aus der Tafel 32 hervorgeht, ein ganz anderes Bild.

Der Katalysator enthielt nach verschiedenen Zeiten stets die gleiche geringe Menge Kohlenstoff, so daß man von einer eigentlichen Aufkohlung nicht sprechen kann.

T a f e l 32.

Einfluß der Kohlungszeit auf die Kohlung eines bei 210°C reduzierten Co-2 % Cu-18 % ThO<sub>2</sub>-Kontaktes auf Kieselgur mit Mischgas (Co : H<sub>2</sub> = 1 : 2)-.

2 g Co

Mischgas 2 l/Std. -190°C; Kontraktion nach 4 Betriebsstunden:  
4 Std. H<sub>2</sub>  
71 % - 190°C.

Nr	Mischgasbe- handlung in Std.	Säureersetzung				
		s.K.W. nccm	Gesamt- K.W.nccm	C-Zahl	Verbren- nungs CO <sub>2</sub> nccm	Carbid-C in g
1	1/2	1,5	4,1	1,60	6,6	0,0035
2	4	3,1	5,2	1,75	9,0	0,0048
3	2	1,6	2,1	1,75	3,7	0,0020
4	4	1,3	2,3	2,0	4,6	0,0025
5	8	1,2	2,4	1,5	3,6	0,0019
6	16	1,3	2,2	1,6	3,5	0,0019
7	32	1,4	2,9	1,3	3,8	0,0020

Bei Versuchsdauern bis zu einer Std. nahm der Kohlenstoffgehalt noch etwas zu (Versuch 1 und 2), um dann abzunehmen und bei einem Wert von etwa 0,0020 g konstant zu bleiben (Versuch 3 - 7). Es stellt sich also ein Gleichgewicht ein und das neugebildete Carbid wird sofort zu Kohlenwasserstoffen hydriert. Dabei ist vielleicht während der ersten Stunde die Kohlengeschwindigkeit noch etwas größer als die Hydrierungsgeschwindigkeit, wodurch der höhere Carbid-Kohlenstoffgehalt erklärlich ist. Der untersuchte Kontakt war nach der Reduktion sehr aktiv und hatte z.B. nach 4 Betriebsstunden eine Kontraktion von 71 %.

Bei der Annahme von  $\text{Co}_3\text{C}$  als Kohlungsprodukt genügt also die Umwandlung von ungefähr 0,0295 g metallischem Kobalt in Carbid, um die erforderliche Höchstaktivität zu erreichen.

Da schon die geringen Mengen Kobaltcarbid, die während der Synthese im Kontakt vorhanden sind, eine gute Aktivität verursachen, kann man vermuten, daß der Umsatz an Kohlenoxyd und Wasserstoff mit steigender Carbidmenge noch zunimmt. Zur Sicherstellung dieser Vermutung wurde ein Kobalt-18 % Thoriumoxyd-Katalysator reduziert und 24 Std. mit Kohlenoxyd bei  $210^\circ\text{C}$  behandelt. Nach den Ergebnissen von Tafel 30 mußte dann sämtliches metallisches Kobalt des Kontaktes als  $\text{Co}_3\text{C}$  vorliegen. Bei der Umstellung auf Mischgas betrug die Höchstkontraktion 7 % und erst durch Einschaltung einer zweiten Wasserstoffbehandlung, bei der das Carbid wieder abgebaut wird, erlangte der Katalysator seine normale Wirksamkeit. Diese Abhängigkeit der Aktivität eines reduzierten Kobalt-Kontaktes von der vor-

000129

- 85 -

handenen Carbidmenge zeigt Tafel 33.

T a f e l 33.Abhängigkeit der Aktivität eines Co-18 % ThO<sub>2</sub>-Kontaktes von der vorhandenen Carbidmenge.2 g Co 13 1/2 Std. H<sub>2</sub> : 350°C

Versuchstemperatur 189°C

Abgebaut mit Elektrolyt-H<sub>2</sub> -- 1 1/2 Std.

Nr	Kohlungszeit	Abgebaut bei °C	Kontraktion in %	Säurezersetzung			
				Gesamt-K.W. nccm	C-Zahl	Verbrennungs-CO <sub>2</sub> nccm	Carbid-C in g
1	-	-	71	5,3	1,60	8,5	0,0046
2	24	-	-	21,4	1,93	41,3	0,0221
3		-	6,7	24,4	1,87	45,5	0,0243
4	24	205-350	-	2,2	1,40	3,1	0,0017
5			62	6,0	1,36	8,3	0,0045
6		220	-	0,3	1,0	0,3	0,0002
7	24	220	61	-	-	-	-
8		220, dann 250	61	7,1	1,64	11,6	0,0062
9	24	190	-	3,3	1,0	3,3	0,0018
10			61	-	-	-	-
11	24	150	30	16,4	1,61	26,4	0,0141

Versuch 1 gibt noch einmal die Verhältnisse bei einem nur reduzierten und mit Mischgas betriebenen Katalysator wieder; sein Gehalt an Carbidkohlenstoff war 0,0046 g.

Bei einer Kohlenoxydbehandlung nach der Reduktion findet eine fast vollständige Kohlhung des Kontaktes statt, so daß nach der Säurezersetzung 0,0221 g Kohlenstoff bei einem Metallgehalt von 19,3 % gefunden werden (Versuch 2). Ein so gekohlter Katalysator erweist sich zur Benzinsynthese als völlig ungeeignet, denn er besitzt nur eine Kontraktion von 6,7 % (Versuch 3). Durch eine Wasserstoffbehandlung nach der Kohlhung (die Temperatur wurde langsam von 205°C auf 350°C erhöht) wird der carbidische Kohlenstoff zu Methan hydriert, sodaß im Katalysator nur noch 0,0017 g Kohlenstoff zurückbleiben (Versuch 4). Der so behandelte Kontakt ist nun aktiv, erreicht eine Kontraktion von 62 % (Versuch 5) und bei der anschließenden Säurezersetzung wird die gleiche Menge an carbidischem Kohlenstoff wie in dem nicht mit Kohlenoxyd behandelten Katalysator gefunden (Versuch 1 und 5). Es wurde nun versucht, die Abbauparameter für das Kobaltcarbid, die in Versuch 4 und 5 bis zu 350°C betrug, zu senken. Bei 250°C (Versuch 8), 220°C (Versuch 6 und 7) und auch bei 190°C (Versuch 9 und 10) wurden dieselben Ergebnisse erzielt. Der gekohlte Kontakt wurde bis auf geringe Mengen carbidischen Kohlenstoffs entkohlt. Die Aktivität war stets die gleiche (Versuch 7, 8 und 10) und während der Synthese betrug der Gehalt an Carbidkohlenstoff maximal 0,0062 g (Versuch 8). Bei 150°C findet kein ausreichender Abbau des Carbides mehr statt; der Katalysator war nur wenig aktiv (Versuch 11) und enthielt während des Betriebes mit Mischgas 2 - 3 mal so viel Carbidkohlenstoff wie ein bei höherer Temperatur mit Wasserstoff behandelter Kontakt (Versuch 5, 8 u. 11).

Nach den mitgeteilten Ergebnissen muß man annehmen, daß gleich nach dem Umschalten des reduzierten Kontaktes auf Mischgas ein ganz geringer Teil des als Metall vorliegenden Kobalts unter Carbidbildung mit dem Kohlenoxyd reagiert. Eine Aufkohlung kann jedoch nicht stattfinden, da das Kobaltcarbid durch Wasserstoff sofort unter Kohlenwasserstoffbildung abgebaut wird, während sich gleichzeitig eine entsprechende Menge Carbid neu bildet. Das neu gebildete Carbid wird dann wieder abgebaut, so daß während der Benzinsynthese nur winzige Mengen des als Zwischenprodukt auftretenden  $\text{Co}_3\text{C}$  im Katalysator vorhanden sind.

Wird das Kobaltkatalysator vorher durch Kohlung mit Kohlenoxyd vollkommen in Carbid überführt, so ist ein Abbau durch den Wasserstoff des Mischgases nicht mehr möglich; der Kontakt ist nahezu inaktiv. Erst nachdem fast der gesamte Kohlenstoff des  $\text{Co}_3\text{C}$  mit reinem Wasserstoff zu Methan hydriert worden ist, wird der Katalysator aktiv, denn jetzt entsteht nur soviel Carbid, wie ständig abgebaut werden kann. Eine nur unvollkommene Entkohlung reicht nicht aus; durch die erhöhte Carbidmenge wird ein schneller Abbau erschwert.

Das bei der Wasserstoffbehandlung gekohlter Kontakte erhaltene Endgas wurde in einem 25 l - Gasometer aufgefangen und analysiert. An Kohlenwasserstoffen enthielt es nur Methan; höhere Homologe konnten nicht nachgewiesen werden.

Da bei der Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff im Gegensatz hierzu fast ausschließlich höhere Kohlenwasserstoffe entstehen, muß man annehmen, daß bei dem Carbidabbau mit reinem Wasserstoff die Hydrierungsgeschwindigkeit wesentlich größer ist als bei der Anwendung von Misch-

gas: durch die Verdünnung des Wasserstoffs mit Kohlenoxyd und durch die stetige Neubildung von Carbid wird die Hydrierungsgeschwindigkeit zugunsten der Polymerisationsgeschwindigkeit stark verringert.

Die Tatsache, daß die Synthese höherer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nur bei der Anwesenheit einer äußerst geringen Carbidmenge katalysiert wird, steht zu den Ergebnissen des ersten Teils dieser Arbeit scheinbar im Widerspruch. Hier war gezeigt worden, daß ein Kontakt nur dann aktiv ist, wenn ein Mindest-Metallgehalt nach der Reduktion vorhanden ist, und daß jede Herabsetzung des Reduktionsgrades eine verminderte Aktivität zur Folge hat. Was bezweckt aber ein relativ hoher Gehalt des Katalysators an metallischem Kobalt, wenn nur ein Bruchteil desselben in Kobaltcarbid überführt wird und eine vollständige Kohlung schädigend wirkt? Nach Schuster<sup>48)</sup> muß man annehmen, daß zur Katalyse neben den Umsatzzentren größere Flächenanteile nötig sind, die nur adsorbierend wirken und als Reservoir für die Reaktionspartner dienen.

Auf die Benzinsynthese übertragen heißt das: während ein Teil des Metalls in Carbid umgewandelt und anschließend sofort abgebaut wird, müssen bereits neue Teilchen aufgekocht werden, damit eine fortlaufende Reaktion überhaupt möglich ist.

Eine gute Bestätigung findet diese Theorie durch eine unveröffentlichte Arbeit von Frank Fischer und H. Koch. Kupferfreie Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakte zeigen ohne vorherige Wasserstoffreduktion bei höherer Temperatur keinerlei Aktivität; auch nach vorangehender Wasserstoffbehandlung bei 200°C bleiben sie vollständig inaktiv. Durch eine so-

000133

- 89 -

nannte kombinierte Gasbehandlung bei 200°C (abwechselnd Mischgas und Wasserstoff) kann man den Katalysator jedoch auf annähernd die gleiche Wirksamkeit bringen, als wenn er vorher mit Wasserstoff bei 350°C reduziert worden wäre.

Nicht reduzierte Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakte lassen sich, wie aus Tafel 34 ersichtlich ist, nur wenig kohlen. Während der reduzierte Katalysator (Versuch 2) nach einer 16 stündigen Kohlenoxydbehandlung bereits 0,0290 g Carbidkohlenstoff aufgenommen hat, sind es bei dem nicht reduzierten nach 24 Stunden nur 0,0017 g (Versuch 1). Bei einer Kohlung mit Mischgas (Tafel 35, Versuch 1) wird ungefähr der gleiche Wert erreicht.

T a f e l 34.

Verlauf der Kohlung an einem bei 350°C reduzierten und an einem nicht reduzierten Co-18 % ThO<sub>2</sub>-Kontakt mit Kieselgur.  
2 g Co

Nr	H <sub>2</sub> -Behandlung in Std.	Kohlenoxydbehandlung in Std.	Aufgenommene C-Menge in g
1	0	24	0,0017
2	5	16	0,0290

Wendet man die kombinierte Gasbehandlung an, so wird bei der ersten Wasserstoffbehandlung diese geringe Menge Kobaltcarbide zu Methan und metallischem Kobalt abgebaut. Bei der zweiten Periode kann nun eine bessere Kohlung stattfinden und <sup>man bei</sup> ~~nach~~ der abschließenden Entkohlung liegt eine größere Menge Kobalt als Metall vor, die sich bei einer Säurezersetzung durch vermehrte Wasserstoffentwicklung bemerkbar macht. Durch fortgesetzt wechselnde Mischgas-Was-

000134

- 90 -

erstoffbehandlung wird schließlich soviel metallisches Kobalt im Kontakt vorhanden sein, daß die erste Vorbedingung für seine Aktivität erfüllt ist.

In Tafel 35 sind die erhaltenen Versuchsergebnisse zusammengestellt.

T a f e l 35.

Beziehungen zwischen Metallgehalt, Kohlungsgrad und Aktivität bei der kombinierten Gasbehandlung eines nicht reduzierten Co-18 % ThO<sub>2</sub>-Kontaktes.

2 &amp; Co

Mischgasbehandlung: 24 Std.- 2 l/Std.

H<sub>2</sub>-Behandlung : 2 Std.- 6 l/Std.

Versuchstemperatur: 200°C

Nr	Zahl der Mischgasbehandlung.	Zahl der H <sub>2</sub> -Behandlungen	Kontraktion i. %	Säurezersetzung		
				H <sub>2</sub> nccm	Metallgehalt i. %	Carbid-C in g
1	1	0	0,0	0,7	0,0	
2	1	1	-	2,0	0,3	0,0016
3	2	1	4	-	-	0,0002
4	3	2	27	-	-	-
5	4	3	41	-	-	-
6	5	4	49	-	-	-
7	6	5	57	-	-	-
8	7	6	66	-	-	-
9	8	7	67	148,1	19,5	0,0016
10	8	8	-	155,1	20,4	0,0005

Man ersieht hieraus, daß bei der ersten Behandlung des nicht reduzierten Kobalt-18 % Thoriumoxyd-Kontaktes eine ganz geringe Kohlung stattfindet und der Katalysator inaktiv ist (Versuch 1). Nach dem Abbau des Carbides mit Was-

000135

- 91 -

serstoff (Versuch 2) hinterbleiben nur 0,0002 g Kohlenstoff in Kontakt; der bei der Säurezersetzung entstehende Wasserstoff ist sehr gering und entspricht einem Metallgehalt von 0,3 % (Versuch 2). Beginnt man jetzt mit der kombinierten Gasbehandlung, so steigt die erzielbare Kontraktion langsam bis zu einem Höchstwert von 67 % an (Versuch 5 - 9). Bei der Säurezersetzung dieses Kontaktes zeigt sich, daß die Menge an Carbidkohlenstoff die gleiche ist wie die zu Beginn der Versuchsserie (Versuch 1 und 9). Der Gehalt an metallischem Kobalt dagegen (aus der entstehenden Wasserstoffmenge berechnet) ist von 0 % auf 19,5 % angestiegen (Versuch 1 und 9) und ist damit nur um 6 % niedriger als nach einer Reduktion bei 350°C (Tafel 2, Versuch 3). Bei einer nochmaligen Wasserstoffbehandlung (Versuch 10) verändert sich der Reduktionsgrad nicht mehr, während das Carbid wieder abgebaut wird (Versuch 9 und 10).

An dem Beispiel der Inangangsetzung nicht reduzierter Kobalt-Kontakte ersieht man also, daß zur Erzielung einer guten Aktivität wesentlich mehr metallisches Kobalt vorhanden sein muß, als zur Carbidbildung gehört und benötigt wird. So ist schon nach der ersten Mischgasbehandlung die für die Synthese erforderliche Carbidmenge vorhanden (Versuch 1 und 8; siehe auch Tafel 32); der Katalysator ist aber noch nicht wirksam. Erst in Gegenwart eines großen Überschusses an Metall zeigt der Kontakt die gewünschte Aktivität.

B) Kohlung von Nickel-Kontakten:1) Kohlung mit Kohlenoxyd.

Bei der Untersuchung der Kohlung reduzierter Nickel-Kontakte wurde genau so wie bei Kobalt-Katalysatoren verfahren. Die Kohlungstemperatur betrug  $210^{\circ}\text{C}$ , die Strömungsgeschwindigkeit 1 l/Std. und die Kohlenoxydbehandlung wurde wieder nach verschiedenen Zeiten abgebrochen. Für die Zersetzung gelangte 5 n Salzsäure zur Anwendung, in der sich die Kontakte vollkommen lösten. Der während der Kohlung aufgenommene Carbidkohlenstoff würde, wie bei den Kobalt-Katalysatoren beschrieben, aus den bei der Zersetzung entstandenen Kohlenwasserstoffen und der C-Zahl berechnet. In Tafel 36 sind die mit einem reduzierten Nickel-Normal-Kontakt erhaltenen Ergebnisse aufgeführt.

Sie zu ersehen, nahm der Carbidgehalt des reduzierten Nickel-Normalkontaktes mit der Dauer der Kohlenoxydbehandlung zunächst ständig zu (Versuch 1 - 9), um nach 64 Std. konstant zu bleiben (Versuch 9 - 11); selbst wenn die Kohlungsdauer vervierfacht wurde (Versuch 11), war keine weitere Kohlenstoffaufnahme festzustellen. Nach kurzen Kohlungszeiten enthielt das bei der Zersetzung entstehende Gas noch keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Versuch 1 und 2). Sie nahmen aber mit der Versuchsdauer, ähnlich wie bei den Kobalt-Kontakten, stetig zu, um gleichzeitig mit der Kohlenstoffaufnahme einen Endwert zu erreichen (Versuch 9 - 11). Es waren dann vom Katalysator maximal 0,0565 g (Versuch 11) und im Durchschnitt 0,0560 g Kohlenstoff aufgenommen worden.

000137

- 93 -

T a f e l 36.

Einfluß der Kohlungszeit auf den Verlauf der Kohlung eines bei 450°C  
reduzierten Nickel-Normalkontaktes.

2 g Ni

17 Std. H<sub>2</sub>

Metallgehalt: 80,6 % = 1,6120 g met. Ni

Nr	CO-Behandlung in Std.	Säurezersetzung				
		s.K.W. nccm	Gesamt-K.W. nccm	C-Zahl	Verbrennungs-CO <sub>2</sub> nccm	Carbid-C in g
1	1/4	0,0	5,6	1,42	8,0	0,0043
2	1/2	0,0	6,4	1,50	9,5	0,0051
3	1	6,3	12,5	2,0	25,0	0,0134
4	2	7,5	18,0	1,78	32,2	0,0173
5	4	7,4	18,6	1,80	33,5	0,0179
6	8	12,6	32,1	1,81	55,8	0,0299
7	16	17,1	47,1	1,86	87,6	0,0469
8	32	20,9	53,2	1,90	101,1	0,0542
9	64	23,9	51,1	2,06	105,1	0,0563
10	120	22,8	51,6	2,0	103,3	0,0553
11	240	25,3	60,2	1,76	105,5	0,0565

Hat dieser Wert nun eine ähnliche Bedeutung wie sie bei Kobalt-Katalysatoren gefunden wurde? Der Metallgehalt des Nickel-Normalkontaktes betrug nach der 17 stündigen Reduktion bei 450°C 80,6 %, d.h., es waren zu Beginn der Kohlung von 2 g Nickel 1,6120 g als Metall vorhanden. Das bis jetzt bekannte einfachste Nickelcarbid ist Ni<sub>3</sub>C; es enthält auf 100 Teile Nickel 6,81 Teile Kohlenstoff. Sollte in unserem Fall sämtliches Metall in dieses Carbid über-

000138

- 94 -

führt werden, mußte es mit 0,1097 g Kohlenstoff des Kohlenoxyds reagieren. In Wirklichkeit wurden bei der Säuresersetzung aber nur im Durchschnitt 0,0560 g vom Katalysator aufgenommener Kohlenstoff gefunden, das sind also fast genau 50 % des theoretischen Wertes für  $Ni_3C$  und würde somit einem Carbid  $Ni_6C$  entsprechen. Abb. 6 gibt die erhaltenen Ergebnisse graphisch wieder. Es ist hier deutlich zu sehen, daß bei einer Kohlungszeit von 32 Std. an aufwärts die Kurve für den gefundenen Carbidkohlenstoff mit der für den Kohlenstoffgehalt des  $Ni_6C$  eingetragenen Geraden identisch ist.

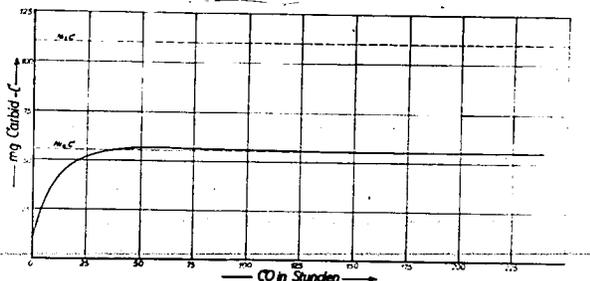


Abb. 6: Einfluß der Kohlungszeit auf den Verlauf der Kohlun-  
gung eines bei  $450^{\circ}C$  reduzierten Nickel-Normalkontaktes.

2 g Ni

17 Std.  $H_2$ 


---

Metallgehalt: 30,6 % = 1,6120 g met. Ni.

Dieser Befund ist außerordentlich merkwürdig. Sämtliche Autoren, die sich mit dem Kohlenoxydzerfall an Nickel be-

000139

- 95 -

fast hatten, erhielten  $Ni_3C$ ; Tutiya<sup>38)</sup> wies außerdem ein Percarbid mit noch höherem Kohlenstoffgehalt nach. Infolgedessen mußte zur Bestätigung eines  $Ni_6C$  noch weiteres Zahlenmaterial geschaffen werden. Zu diesem Zweck wurde der Nickel-Normalkontakt nicht bei  $450^\circ C$ , sondern bei  $350^\circ C$  reduziert. Der Gehalt des Katalysators an metallischem Nickel war jetzt bedeutend niedriger als in der vorliegenden Versuchsserie; er betrug nur 31,8 %, d.h., 0,6360 g Nickel lagen zu Beginn der Kohlenoxydbehandlung als Metall vor. Tafel 37 zeigt die Ergebnisse, die bei der Kohlhung des bei  $350^\circ C$  reduzierten Kontaktes erhalten wurden.

T a f e l 37.

Einfluß der Kohlungszeit auf den Verlauf der Kohlhung eines bei  $350^\circ C$  reduzierten Nickel-Normalkontaktes.

2 g Ni

16 Std.  $H_2$ 

Metallgehalt: 31,8 % = 0,6360 g met. Nickel.

Nr	CO-Behandlung in Std.	Säurezersetzung				
		s.K.W. nccm	Gesamt-K.W. nccm	C-Zahl	Verbrennungs- CO <sub>2</sub> nccm	Carbid-C in g
1	8	5,3	19,5	1,58	30,9	0,0166
2	16	7,0	18,9	1,78	33,7	0,0181
3	32	8,1	22,0	1,81	39,9	0,0214
4	64	9,1	24,6	1,87	46,0	0,0246
5	120	8,0	22,7	1,80	40,9	0,0219

Das Zahlenbild ist demnach einer Reduktion bei  $450^\circ C$  erhaltenen sehr ähnlich. Auch hier tritt wieder zunächst ein Ansteigen des Gehaltes an Carbidkohlenstoff (Versuch 1 - 3) und dann ein konstanter Wert auf, der trotz einer

000140

- 96 -

Vder Versuchsreihe

Vervierfachung  $\sqrt{}$  nicht mehr zunahm (Versuch 3 und 5). Das Ergebnis des Versuches 4 fällt etwas außerhalb der Reihe, da ein etwas höherer Kohlenstoffgehalt als bei einem fast doppelt so lange mit Kohlenoxyd behandelten Katalysator ermittelt wurde (Versuch 5). Wahrscheinlich war dieser Kontakt weitgehender als die übrigen zu Metall reduziert. Geringe Unterschiede im Reduktionsgrad lassen sich nicht vermeiden. Die Auswertung der gefundenen Kohlenstoffmengen führt zu dem gleichen Ergebnis, das mit dem bei  $450^{\circ}\text{C}$  reduzierten Katalysator erhalten wurde: 0,6360 g metallisches Nickel, entsprechend einem Metallgehalt von 31,8 %, benötigen zur Bildung von  $\text{Ni}_3\text{C}$  0,0433 g Kohlenstoff. Bei der Säurezersetzung wurden aber nur 0,0217 g (Durchschnitt von Versuch 3 und 5) gefunden. Das sind wieder genau 50 % des theoretischen Wertes für  $\text{Ni}_3\text{C}$  und damit die einem Carbid  $\text{Ni}_6\text{C}$  entsprechende Menge.

Es soll noch einmal erwähnt werden, daß die bei  $210^{\circ}\text{C}$  gekohlten Nickel-Normalkontakte sich bei der Zersetzung mit 5 n Salzsäure vollkommen lösten und daß ein Auftreten von flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen nicht beobachtet werden konnte.

Da in 2 Versuchsserien bei der Kohlenoxydbehandlung eines reduzierten Nickel-Katalysators mit vollkommen verschiedenen Metallgehalt höchstens eine einem Carbid  $\text{Ni}_6\text{C}$  entsprechende Kohlenstoffmenge aufgenommen wurde, ist das Auftreten dieser Verbindung als Zwischenprodukt der Benzinsynthese an Nickel-Kontakten wahrscheinlich. Die C-Zahl der bei der Säurezersetzung vollkommen gekohlter Katalysatoren erhaltenen Kohlenwasserstoffe lag meist zwischen 1,8 und 2,0, sodaß vielleicht dem  $\text{Ni}_6\text{C}$  die Formel  $(\text{Ni}_6\text{C})_x$   $\nearrow$

zukommt.

Bei den bisherigen Versuchen betrug die Kohlun-  
gstemperatur für den Nickel-Normalkontakt stets 210°C. Es  
war jedoch auch interessant zu erfahren, wie der Kohlen-  
oxydzerfall bei anderen Temperaturen verläuft. Ein Nickel-  
Normalkontakt wurde deshalb bei 450°C reduziert und an-  
schließend bei 190°C bzw. 270°C mit Kohlenoxyd behandelt.  
Außer der Temperatur wurde keine Versuchsbedingung vari-  
iert. Das Ergebnis zeigt Tafel 38.

T a f e l 38.

Einfluß der Temperatur auf die Kohlun-  
g eines bei 450°C reduzierten  
Nickel-Normalkontaktes.

2 g Ni

17 Std. H<sub>2</sub>

Metallgehalt: 80,6 % = 1,6120 g met. Ni

Kohlungsdauer: 32 Std.

Nr	Kohlungs- temp. °C	Säurezersetzung				
		Gesamt- K.W. nccm	C-Zahl	Verbren- nungs-CO <sub>2</sub> nccm	Carbid-C in g	Rückstand von elemen- tarem C ?
1	190	48,1	1,82	87,6	0,0469	nein
2	210	53,2	1,90	101,1	0,0542	nein
3	270	67,9	1,72	116,9	0,0626	ja

Bei gleichbleibender Kohlun-  
gsdauer nahm danach der Kataly-  
sator um so mehr Carbidkohlenstoff auf, je höher die Koh-  
lungstemperatur gewählt wurde. (Versuch 1 - 3). Wie schon  
bei der Besprechung der Tafel 36 hervorgehoben, nahm der  
Kontakt durch eine 32 stündige Kohlenoxydbehandlung bei  
210°C eine dem Carbid Ni<sub>3</sub>C fast entsprechende Menge Kohlen-  
stoff auf (Versuch 2); bei 270°C trifft das nicht mehr zu,

denn hier wurde der Kohlenstoffgehalt für dieses Carbid (0,0560) überschritten (Versuch 5) und es ist möglich, daß nach längeren Versuchszeiten bei dieser Temperatur  $\text{Ni}_3\text{C}$  entsteht.

Wie mehrmals betont, lösten sich die bei  $210^\circ\text{C}$ . mit Kohlenoxyd-behandelten Katalysatoren in 5 n Salzsäure vollkommen (Versuch 2); das gleiche war der Fall, wenn die Temperatur auf  $190^\circ\text{C}$  gesenkt wurde (Versuch 1). Der Carbidgehalt war hier geringer als dem  $\text{Ni}_6\text{C}$  entsprechend. Wahrscheinlich verläuft bei  $190^\circ\text{C}$  die Carbiddbildung langsamer als bei  $210^\circ\text{C}$ , so daß erst nach längeren Kohlzeiten sämtliches metallisches Nickel in  $\text{Ni}_6\text{C}$  überführt wird. Eine Erhöhung der Kohltemperatur auf  $270^\circ\text{C}$  gab dagegen ein anderes Bild: bei der Säurezersetzung schied sich eine größere Menge elementaren Kohlenstoffs ab. Das Kohlenoxyd reagiert also bei  $190^\circ\text{C}$  und  $210^\circ\text{C}$  mit dem Nickel nur unter Carbiddbildung, während bei höheren Temperaturen auch elementarer Kohlenstoff entsteht.

Das letzte Ergebnis steht im Widerspruch zu einer Arbeit von H. Bahr und Th. Bahr<sup>37)</sup>. Diese Autoren fanden, daß sich das bei  $270^\circ\text{C}$  mit reinem - durch Reduktion von Nickeloxyd bei  $280^\circ\text{C}$  hergestelltem - Nickel erhaltene Kohlprodukt vollkommen in verdünnter Salzsäure löst; erst bei höheren Temperaturen konnte eine Abscheidung von elementarem Kohlenstoff beobachtet werden.

Bei einem etwaigen Vergleich dieser verschiedenen Resultate muß man sich aber stets vergegenwärtigen, daß die Ergebnisse mit ganz anderen Kontakten erhalten wurden und daß ein Benzinkatalysator schon den geringsten Tempe-

000143

- 99 -

naturunterschieden gegenüber äußerst empfindlich ist.

Zum Abschluß der Versuche über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Nickel-Katalysatoren wurde ein bei 350°C reduzierter reiner Nickel-Kontakt mit und ohne Kieselgur (Metall : Kieselgur = 1 : 1) 32 Std. mit Kohlenoxyd bei 210°C behandelt und dann zersetzt. Es sollte dabei vor allem festgestellt werden, ob die Anwesenheit des Trägers neben der Reduzierbarkeit auch den Grad der Aufkohlung beeinflusst. Nach Tafel 39 ließ sich der Nickel-Kontakt mit Kieselgur (Versuch 1) genau so wie der Nickel-Normalkontakt kohlen. Nach 32 Std. war eine dem Carbid  $Ni_3C$  entsprechende Menge Kohlenstoff aufgenommen worden.

T a f e l 39.

Kohlung eines bei 350°C reduzierten reinen Nickel-Kontaktes mit und ohne Kieselgur (Metall : Kieselgur = 1 : 1).

2 g Ni

15 Std.  $H_2$

Kohlungsdauer: 32 Std.

Nr	Katalysator	Metallgehalt in %	Metallgehalt in g	Carbid-C in g	Theorie g C für $Ni_3C$
1	Ni mit Träger	65,7	1,3140	0,0443	0,0448
2	Ni ohne Träger	100,0	2,0000	0,0080	0,0681

Vollkommen anders verhielt sich der Kontakt ohne Träger (Versuch 2). Nach der Reduktion bei 350°C lag dieser Katalysator zu 100 % als Metall vor. Trotzdem bildete sich nur sehr wenig Carbid, so daß man annehmen muß, daß das Kohlenoxyd infolge der gesinterten Oberfläche nicht mit dem gesamten Katalysator reagieren konnte. Übereinstimmend hiermit sind trägerfreie Kontakte wesentlich unwirksamer

000144

- 100 -

als Katalysatoren mit Kieselgur (Tafel 10).

2) Kohlung mit Mischgas.

Nach-dem der Verlauf der Kohlung des Nickel-Normalkontaktes mit Kohlenoxyd geklärt worden war, wurde die Carbidbildung des Katalysators während der Synthese selbst untersucht. Vor allem sollte dabei klargestellt werden, ob, genau wie bei den Kobalt-Kontakten, bereits eine geringe Carbidmenge einen stetigen Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu höheren Kohlenwasserstoffen bewirken kann. Zu diesem Zweck wurde der Kontakt wieder nach verschiedenen Betriebszeiten mit 5 n Salzsäure zersetzt und sein Gehalt an carbidischem Kohlenstoff bestimmt. Tafel 40 zeigt die erhaltenen Zahlenwerte.

T a f e l 40.

Einfluß der Kohlungszeit auf den Verlauf der Kohlung eines bei 450°C

reduzierten Nickel-Normalkontaktes mit Mischgas (CO : H<sub>2</sub> = 1 : 2).

2 g Ni

Mischgas-2 1/Std. - 196°C

16 1/2 Std. H<sub>2</sub>

Nr	Mischgasbehandlung in Std.	Säurezersetzung				
		s.K.W. nccm	Gesamt- K.W.nccm	C-Zahl	Verbrennungs- CO <sub>2</sub> nccm	Carbid-C in g
1	1/4	5,1	7,7	2,2	17,0	
2	1/2	5,8	9,2	1,45	13,4	0,0091
3	1	4,1	12,4	1,40	17,4	0,0072
4	2	6,1	11,4	1,66	19,0	0,0093
5	4	5,2	9,6	1,86	17,8	0,0102
6	8	5,7	10,0	1,85	18,5	0,0095
7	16	1,7	15,0	1,28	19,1	0,0099
8	32	1,4	19,3	1,34	25,8	0,0102
9	241	9,9	16,5	1,55	25,6	0,0138
						0,0137

000145

Es ergibt sich hier annähernd das gleiche Bild wie bei den Kobalt-Katalysatoren (Tafel 32). Der Carbidkohlenstoff ist, abgesehen von einigen kleinen Schwankungen, nach den verschiedensten Versuchszeiten ungefähr derselbe (Versuch 1 - 9) und erreicht selbst bei längster Betriebsdauer (Versuch 9) nicht den Wert von 0,0560 g, der zu einer vollständigen Überführung des metallischen Nickels in das Carbid  $\text{Ni}_3\text{C}$  nötig ist (Tafel 36). Während der Synthese bildet sich demnach aus einem Bruchteil des zu Metall reduzierten Nickels das Carbid und zwar nur soviel, wie ständig von dem Wasserstoff des Mischgases wieder abgebaut werden kann. Das restliche Metall dient dabei als Reserve, damit während der Hydrierung bereits gekohlter Teilchen neue aufgekohlt werden können.

Vergleicht man die Menge des in Kobalt- und Nickel-Kontakten während der Synthese anwesenden Carbidkohlenstoffs miteinander (Tafel 32 und 40), so sieht man, daß sie bei den Nickel-Katalysatoren ungefähr 5 mal so groß ist wie bei den Kobalt-Kontakten. Dieser Befund erklärt auch die Tatsache, daß Nickel-Katalysatoren einen weit höheren Metallgehalt zu einer guten Aktivität benötigen: bei ihnen werden während der Synthese stets 5 mal soviel Metallteilchen durch Carbidbildung besetzt und infolgedessen muß die Anzahl der Metall-Reserveteilchen viel größer als bei Kobalt-Kontakten sein.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen über den Mechanismus der Synthese höherer Kohlenwasserstoffe an Nickel-Katalysatoren lag es nahe, durch einen orientierenden Versuch festzustellen, ob auch bei der Hydrierung des

000146

- 102 -

Kohlenoxyds zu Methan an Nickel Carbide als Zwischenstufe auftreten. Die Tatsache, daß die Überführung des Nickeloxydes in metallisches Nickel bei dieser Reaktion nicht nötig ist<sup>29)</sup>, macht es wahrscheinlich, daß die Umwandlung des Kohlenoxyds in Methan nicht den Weg über ein Nickelcarbid nehmen muß. In diesem Fall dürfen aber auch bei der Säurezeretzung eines ausschließlich Methan liefernden Kontaktes keine Kohlenwasserstoffe entstehen. In Tafel 41 sind die Ergebnisse der Zeretzung eines in Betrieb gewesenen Nickel-Normalkontaktes und eines Nickel-15 % Aluminiumoxyd-Katalysators wiedergegeben. (Der letztgenannte Kontakt war durch Zeretzung der Nitrate hergestellt worden und ergab keine flüssigen Produkte, sondern nur Methan.

T a f e l 4 1 .

Zeretzung eines in Betrieb gewesenen Ni-Normal- und eines Ni-15 %  $Al_2O_3$ -Kontaktes.

2 g Ni

17 Std.  $H_2$ 

Mischgas: 2 l/Std.

Nr	Katalysator	Reduktions- temp. °C	Versuchs- temp. °C	Kontraktion in %	Carbid-C in g
1	Ni-Normal	450	196	70	0,0137
2	Ni-15 % $Al_2O_3$	350	273	59	0,0000

Man sieht, daß der nur Methan liefernde Nickel-15 % Aluminiumoxyd-Katalysator (Versuch 2) im Gegensatz zu dem Nickel-Normal-Benzinkontakt (Versuch 1) während des Betriebes keinen Carbidkohlenstoff enthielt, d.h., bei der Hydrierung des Kohlenoxyds entstand kein Nickelcarbid als Zwischenstufe.

### c) Kohlung von Eisen-Kontakten:

Die Untersuchung des Verlaufes der Kohlung von Eisen-Kontakten erstreckte sich auf die zur Zeit für die Benzinsynthese als am geeignetsten erkannten Katalysatoren. Es sind dies:

- 1) Eisen-Kontakt ohne Zusatz, mit 0,25 %  $K_2CO_3$  alkalisiert (aus Ferrinitrat durch Fällung mit Natriumcarbonat hergestellt);<sup>49)</sup>
- 2) Eisen-20 % Cu-Kontakt mit und ohne 0,25 %  $K_2CO_3$  (aus Ferrchlorid und Kupferchlorid durch Fällung mit Natriumcarbonat hergestellt).<sup>19)</sup>

#### 1) Kohlung mit Kohlenoxyd.

Die Versuchsanordnung war wieder die gleiche wie bei den Kobalt- und Nickel-Kontakten. Wenn nicht ausdrücklich vermerkt, wurden die Eisen-Katalysatoren vor der Kohlenoxydbehandlung nicht mit Wasserstoff reduziert, da eine Reduktion keine Vorteile hinsichtlich der Aktivität der Eisen-Kontakte bietet<sup>19)</sup>. Um Beeinflussungen durch die dem Kontakt noch anhaftende Feuchtigkeit jedoch zu vermeiden, wurden die Katalysatoren vor der Kohlung 2 Stunden mit Luft (4 l Strömungsgeschwindigkeit/Std.) bei 235°C getrocknet. Die Kohlungstemperatur betrug stets 235°C, da sämtliche Eisen-Katalysatoren erst bei dieser Temperatur ihre größte Wirksamkeit für die Synthese höherer Kohlenwasserstoffe erreichen. Zur Zersetzung der gekohlten Produkte gelangte wieder 5 n Salzsäure zur Anwendung, nachdem durch Vergleichsversuche festgestellt worden war, daß die Stärke der 1mÜberschuß angewandten Säure genau wie bei den Ko-

balt-Kontakten, keinen Einfluß auf die Zusammensetzung des Reaktionsgases hatte. Wie später noch ausführlich besprochen wird, lösten sich die mit Kohlenoxyd behandelten Katalysatoren in dieser Säure nicht vollkommen; es hinterließ ein Rückstand von elementarem Kohlenstoff. Es war deshalb äußerst wichtig, zu wissen, ob dieser Kohlenstoff wirklich elementar aus dem Kohlenoxyd am Kontakt abgeschieden, oder ob er erst bei der Behandlung mit Säure durch den Zerfall von Eisencarbid entstanden war.

Die Literaturangaben über die Löslichkeit des Zementits ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), des einzigen bis jetzt mit Sicherheit erkannten Eisencarbides, und über die Art der dabei entstehenden Produkte sind unterschiedlich. Cloez<sup>50)</sup> und auch Hahn<sup>51)</sup> erhielten bei der Säurezeretzung Gemische der verschiedensten Vertreter der Athylenreihe, unter denen Cloez sogar  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  festgestellt haben will. Mylius und Foerster<sup>52)</sup> bekamen ein ähnlich zusammengesetztes Reaktionsprodukt und kurz darauf erwähnen Mylius, Foerster und Schoens<sup>53)</sup> in einer Arbeit über das Carbid des geglühten Stahls ausdrücklich, daß sich  $\text{Fe}_3\text{C}$  stets ohne Abscheidung von elementarem Kohlenstoff löst. Nach Hilpert und Dieckmann<sup>41)</sup> sind im angelassenen Stahl neben  $\text{Fe}_3\text{C}$  noch Percarbide vorhanden und die letzteren sollen bei der Säurebehandlung eine Kohlenstoffabscheidung verursachen. Schenk, Giesen und Walter<sup>54)</sup> berichten, daß Zementit bei der Auflösung in Salzsäure zum Teil in Kohlenstoff zerfällt; das Reaktionsgas enthält dabei zum größten Teil ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer C-Zahl zwischen 3 und 4. Auf Grund einer späteren eingehenden Untersuchung kommen

Schenck und Stenckhoff<sup>55)</sup> jedoch zu dem Ergebnis, daß sich Eisencarbid in frischer starker Säure vollkommen lösen kann. Besonders nach dieser letztgenannten Arbeit kann man - vorausgesetzt, daß stets ein großer Überschuß von Säure angewandt wird - mit Sicherheit annehmen, daß eventuell bei der Säurezersetzung auftretender elementarer Kohlenstoff nicht durch Carbidzerfall entstanden ist.

a) Kohlun g eines reinen Eisen-Kontakt es.

Der aus Ferrinät rat durch Fällun g mit Soda hergestell te Katalysator wurde zur Erhöhung seiner Aktivität mit 0,25 % Kaliumcarbonat (bezogen auf Eisen) alkalisiert. (Die erreichbare Höchstkontraktion mit Mischgas bei 235°C war 27 %.) Die Kohlenoxydbehandlung wurde wieder nach verschiedenen Zeiten abgebrochen und der Kontakt mit 5 n Salzsäure zersetzt. Das hierbei erhaltene Ergebnis zeigt Tafel 42. Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß sich nach 16 stündiger Kohlun g noch kein Eisencarbid gebildet hat (Versuch 1 - 4); erst nach 32 Std. treten Kohlenwasserstoffe im Zersetzungsgas auf (Versuch 5). Mit zunehmender Versuchsdauer steigt ihre Menge und die C-Zahl schnell an (Versuch 6). Mit einer Ausnahme (Versuch 1) löst sich der gekohlte Eisen-Kontakt nicht vollkommen in der Salzsäure; es hinterbleibt ein schwarzer Rückstand von elementarem Kohlenstoff, der um so größer ist, je länger die Kohlun gzeit gewährt wird (Versuch 2 - 6). Er wurde durch Verbrennen quantitativ bestimmt und ist in der letzten Spalte der Tafel angegeben.

000150

- 106 -

T a f e l 42.

Einfluß der Kohlungsdauer auf den Verlauf der Kohlung eines aus  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  hergestellten und mit 0,25 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$  alkalisierten reinen Eisenkontaktes.  
2 G Fe

Nr	CO-Behandlung in Std.	Säureersetzung					
		$\text{H}_2$ nccm	Gesamt-K.W.nccm	C-Zahl	Verbrennungs- $\text{CO}_2$ nccm	Carbid-C in g	Rückstand el. C g
1	1	0,0	0,0	-	0,0	0,0000	0,0000
2	2	0,0	0,0	-	0,0	0,0000	0,0056
3	8	0,0	0,0	-	0,0	0,0000	0,0370
4	16	0,0	0,0	-	0,0	0,0000	0,0732
5	32	86,2	15,1	1,40	21,2	0,0114	0,1985
6	64	315,3	33,6	2,57	86,4	0,0463	0,3304

Demnach verläuft der Kohlenoxydzerfall bei niedriger Temperatur an Eisen ganz anders als an Kobalt und Nickel. Bei letzteren reagierte der Kohlenstoff des Kohlenoxyds mit dem Metall nur unter Carbiddbildung, während er sich in Gegenwart von oxydischem Eisen auch elementar abscheidet. Wodurch wird nun dieser Zerfall nach der Gleichung  $2 \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$  hervorgerufen? Nach Boudouard<sup>56)</sup> katalysiert Eisenoxyd diese Reaktion, während Schenck und Zimmermann<sup>57)</sup> eindeutig festgestellt haben wollen, daß nur metallisches Eisen und nicht ein Oxyd den Zerfall in Kohlenstoff und Kohlendioxyd verursacht. Die Werte der Tafel 42 dagegen machen es wieder äußerst wahrscheinlich, daß auch das oxydische Eisen den Kohlenoxydzerfall zu katalysieren vermag. Betrachten wir einmal das Ergebnis der Analyse des Zersetzungsgases, das von einem 16 Std. gekohlten Eisen-Kontakt

000151

- 107 -

erhalten wurde (Versuch 4): Der als Spülgas verwendete Stickstoff enthält keinen Wasserstoff und keine Kohlenwasserstoffe und trotzdem wurde ein Rückstand von 0,0752 g elementarem Kohlenstoff gefunden. Das Fehlen von Wasserstoff besagt, daß kein metallisches Eisen, welches allein nach Schenck und Zimmermann<sup>57)</sup> den Kohlenoxydzerfall zu katalysieren vermag, im Kontakt vorhanden war.

Im normalen Gang der Gasanalyse wird der Wasserstoff - nach der Herausnahme des Kohlenoxyds - über Kupferoxyd bei 260°C bis 280°C zu Wasser oxydiert. Selbst nach 1 1/2 stündigem Überleiten konnte so bei Versuch 1 - 4 keine Gasvolumenabnahme festgestellt werden. Um die Abwesenheit von Wasserstoff aber sicher zu stellen, wurden gleiche Gasproben in Parallelversuchen von Kohlenoxyd mittels ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung befreit und anschließend in einem Sauerstoffstrom über auf Rotglut erhitztes Kupferoxyd mit Bimsstein als Träger verbrannt. Nach der Absorption des Sauerstoffs konnte auch hier nie eine Volumenkontraktion beobachtet werden. Damit war die Abwesenheit von Wasserstoff bewiesen. Der bei der Säurezersetzung gefundene elementare Kohlenstoff konnte aber auch nicht durch den Zerfall von Eisencarbid entstanden sein; in diesem Fall müßte gleichzeitig metallisches Eisen entstehen, das in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst würde. (Dasselbe Ergebnis wurde bei der Kohlung anderer Eisen-Katalysatoren, die später besprochen werden, gefunden.) Das beschriebene Versuchsmaterial läßt also den Schluß zu, daß der Kohlenoxydzerfall von Eisenoxyd katalysiert werden kann.

000152

- 108 -

b) Kohlung eines Eisen-20 % Kupfer-Kontaktes ohne Kaliumcarbonat-Zusatz.

Der zur Untersuchung des Kohlungsverlaufes benutzte Eisen-20 % Kupfer-Katalysator wurde durch gemeinsame Fällung von Eisenchlorür und Kupferchlorid in der Siedehitze mit Natriumcarbonat hergestellt, wie üblich ausgewaschen und bei 105°C getrocknet. Zur Benzinsynthese ist dieser Kontakt noch nicht besonders geeignet<sup>19)</sup>. (Nach einer Anlaufzeit von über 40 Std. ergibt er z.B. bei 235°C nur eine Höchstkontraktion von 22 % und eine Ausbeute von etwa 35 g flüssigen Produkten/cbm Mischgas.) Wurde der Kontakt verschieden lange mit Kohlenoxyd bei 235°C behandelt und dann mit 5 n Salzsäure zersetzt, so erhielt man die in Tafel 43 angegebenen Ergebnisse.

T a f e l 43.

Einfluß der Kohlzeit auf den Verlauf der Kohlung eines Fe-20 % Cu-Kontaktes ohne  $K_2CO_3$ -Zusatz.

2 g Fe

Nr	CO-Behandlung in Std.	Säurezersetzung					
		H <sub>2</sub> nccm	Gesamt-K.W.nccm	C-Zahl	Verbrennungs-CO <sub>2</sub> nccm	Carbid-C in g	Rückstand ei. C g
1	1	0,0	0,0	-	0,0	0,0000	0,0091
2	8	0,0	0,0	-	0,0	0,0000	0,0805
3	16	62,1	12,6	1,42	17,7	0,0095	0,1252
4	32	241,3	29,2	2,22	65,0	0,0348	0,1802
5	64	241,4	26,0	2,14	55,6	0,0298	0,2312
6	120	351,5	42,9	2,25	96,5	0,0517	0,3022

Ähnlich wie bei dem reinen Eisen-Katalysator findet in den ersten Std. der Kohlunng keine Carbidgebung statt (Versuch 1 und 2); das Zersetzungsas enthält keine Kohlenwasserstoffe. Trotzdem lösen die Kontakte sich nicht vollständig in Salzsäure, sondern es hinterbleibt ein Rückstand von elementarem Kohlenstoff. Bei der Zersetzung dieser beiden Kontakte entsteht aber auch kein Wasserstoff, d.h., es gilt hier das im vorigen Abschnitt über den Kohlenoxydzerfall gesagte. Nach Kohlunngszeiten von 16 Std. an aufwärts reagiert das Kohlenoxyd mit dem Eisen-Kupfer-Kontakt unter Carbidgebung, während bei dem reinen Eisen-Katalysator erst nach 32 Std. Kohlenwasserstoffe im Zersetzungsas auftreten (Tafel 42, Versuch 5). Mit zunehmender Versuchsdauer ist die Aufkohlung eine weitgehendere, wobei Versuch 5 außerhalb der Reihe fällt. Die C-Zahl ist ungefähr die gleiche wie diejenige, die bei der Säurezersezung des gekohlten reinen Eisen-Kontaktes gefunden wurde. Zu Beginn der Carbidgebung ist sie ungefähr 1,4 und steigt nach 120 Std. auf 2,25. Auch der Rückstand an elementarem Kohlenstoff ist um so größer, je länger die Dauer der Kohlenoxydbehandlung ist.

g) Kohlunng eines Eisen-20 % Kupfer-Kontaktes mit 0,25 % Kaliumcarbonat.

Die Aktivität des Eisen-20 % Kupfer-Kontaktes kann durch eine Alkalisierung mit 0,25 % Kaliumcarbonat (bezogen auf Eisen) wesentlich gesteigert werden<sup>19)</sup>. Dieser Katalysator erreicht beim Betrieb nach einer Anlaufzeit von ungefähr 20 Std. bei 235°C eine Kontraktion von über 30 % und eine Ausbeute von 55 g flüssigen Produkten/cbm

000154

- 110 -

Mischgas. Die Säurezersetzung nach der Kohlung dieses alkalisierten Eisen-Kupfer-Kontaktes ergab die aus Tafel 44 ersichtlichen Zahlenwerte.

T a f e l 44.

Einfluß der Kohlungszeit auf den Verlauf der Kohlung eines mit 0,25 %  $K_2CO_3$  imprägnierten Fe-20 % Cu-Kontaktes.  
2 g Fe.

Nr	CO-Behandlung in Std.	Säurezersetzung					
		H <sub>2</sub> norm	Gesamt-K.W. norm	C-Zahl	Verbrennungs-CO <sub>2</sub> norm	Carbid-C in g	Rückstand el. C g
1	1/2	0,0	0,0	-	0,0	0,0000	0,0044
2	1	0,0	0,0	-	0,0	0,0000	0,0086
3	2	0,0	0,0	-	0,0	0,0000	0,0180
4	4	0,0	0,0	-	0,0	0,0000	0,0353
5	8	1,3	4,0	1,0	4,0	0,0021	0,0720
6	16	100,8	20,9	1,65	34,9	0,0137	0,0852
7	32	215,3	31,3	1,74	54,6	0,0292	0,1789
8	64	222,6	29,5	2,06	60,8	0,0326	0,2412
9	120	341,1	33,2	2,43	80,9	0,0433	0,2678
10	240	418,6	34,4	3,37	116,2	0,0623	0,4332

Während der ersten 4 Std. der Kohlenoxydbehandlung findet an dem alkalisierten Katalysator keine Carbiddbildung statt (Versuch 1 - 4); elementarer Kohlenstoff wird dagegen schon nach 1/2 Std. abgeschieden, ohne daß metallisches Eisen im Kontakt vorhanden ist. Nach einer Kohlungszeit von 8 Stunden (Versuch 5) enthält das bei der Zersetzung erhaltene Reaktionsgas wenig Kohlenwasserstoffe. Mit der Versuchsdauer wächst ihre Menge und ihre C-Zahl schnell

000155

- 111 -

(Versuch 6 - 10). Die Kohlenwasserstoffe, die nach einer 240 stündigen Kohlzeit erhalten werden, haben eine C-Zahl von 3,37 (Versuch 10). 66 % der gesamten Kohlenwasserstoffe waren ungesättigter Natur. (Wie bereits erwähnt, erhielten auch Schenck, Giesen und Walter<sup>54</sup>) bei der Auflösung des Zementits ein ähnlich zusammengesetztes Reaktionsgas.)

Bei den mit Kohlenoxyd behandelten Kobalt- und Nickel-Katalysatoren wurde nach längerer Kohlzeit stets ein Endzustand beobachtet und die Menge des bei der Säurezerersetzung freiwerdenden gebundenen Kohlenstoffs entsprach dann einem Carbid von bestimmter Zusammensetzung. Die Eisen-Kontakte verhalten sich anders. Nach 240 stündiger Kohlzeit enthielt z.B. der alkalisierte Eisen-20 % Kupfer-Katalysator nur 0,0623 g Carbidkohlenstoff (Versuch 10); bei der Säurezerersetzung wurden außerdem 418,6 ccm Wasserstoff erhalten, die durch Auflösung von ungefähr 1 g metallischem Eisen entstehen. In Wirklichkeit muß aber mehr Metall vorhanden sein, da auch zur Hydrierung des Carbidkohlenstoffs zu Kohlenwasserstoffen Wasserstoff verbraucht wird. Läßt man diese Menge unbeachtet, so werden zur Bildung von  $Fe_3C$  aus 1 g Eisen 0,0716 g Kohlenstoff benötigt. Da aber nur 0,0623 g Carbidkohlenstoff bei der Zersetzung nach einer Kohlenoxydbehandlung von 240 Std. im Kontakt nachweisbar sind, liegt zumindest nach dieser Zeit das vorhandene metallische Eisen nicht vollkommen als  $Fe_3C$  vor. Mehrere Autoren, die die Kohlzeit von Eisen bei niedrigen Temperaturen untersuchten, wollen dagegen die Bildung bestimmter Carbide festgestellt haben. Otto<sup>43</sup>) z.B. konnte nach einer Kohlenoxydbehandlung von Eisenoxyd einen

000/56

- 112 -

Teil des vom Kontakt aufgenommenen Kohlenstoffs bei  $280^{\circ}\text{C}$  mit Wasserstoff abbauen, wobei der Gewichtsverlust ungefähr dem  $\text{Fe}_2\text{C}$  entsprach. Die erhaltenen Werte lagen jedoch stets unter dem für dieses Carbid theoretischen Kohlenstoffgehalt. Bei der Auswertung seiner Ergebnisse störte vor allem der reichlich vorhandene elementare Kohlenstoff, der nach seinen Angaben bis zu 17 % des angewandten Eisens betrug. Auch H. Bahr und Jassen<sup>47)</sup> konnten aus den durch Kohlung zwischen  $226^{\circ}\text{C}$  und  $276^{\circ}\text{C}$  erhaltenen Produkten eine dem  $\text{Fe}_2\text{C}$  entsprechende Menge Kohlenstoff bei  $260^{\circ}\text{C}$  zu Methan abbauen. Nach ihnen wurde aber der gleichzeitig am Kontakt abgeschiedene elementare Kohlenstoff bereits bei  $280^{\circ}\text{C}$  zu Kohlenwasserstoffen hydriert, so daß die von Otto<sup>43)</sup> bestimmte Gewichtsabnahme durch einen Abbau von Carbid- und elementarem Kohlenstoff verursacht sein konnte. Für die Beurteilung der bei der Erdölsynthese auftretenden Zwischenprodukte sind diese Arbeiten jedoch nicht besonders geeignet, da eine wirkliche Aktivität mit diesen Katalysatoren nicht erzielbar war. Aufschlußreicher ist dagegen eine Untersuchung von J. Antheaume<sup>58)</sup> an zur Benzinsynthese benutzten Eisen-Kontakten. Seine bei der thermomagnetischen Analyse erhaltenen Kurven weisen stets zwischen  $200^{\circ}\text{C}$  und  $225^{\circ}\text{C}$  einen starken Knick auf, aus dem man auf die Anwesenheit von  $\text{Fe}_3\text{C}$  schließen kann, dessen Curie-Punkt nach zuverlässigen Messungen etwas oberhalb  $200^{\circ}\text{C}$  liegt.

Die Frage nach der Zusammensetzung des bei der Kohlenoxydbehandlung von Eisen-Katalysatoren entstehenden Carbids konnte nicht geklärt werden. Von Interesse war eine Untersuchung über die Wirkung eines Kupfer- und Kaliumcar-

bonat-Zusatzes auf den Verlauf der Kohlung. In den Tafeln 42, 43 und 44 sind die Ergebnisse der Säurezersetzung eines reinen Eisen-, eines Eisen-20 % Kupfer- und eines alkalisierten Eisen-20 % Kupfer-Kontaktes wiedergegeben. Die Abb. 7 und 8 verdeutlichen die hier erhaltenen Werte für den Carbid- und den elementaren Kohlenstoff noch einmal.

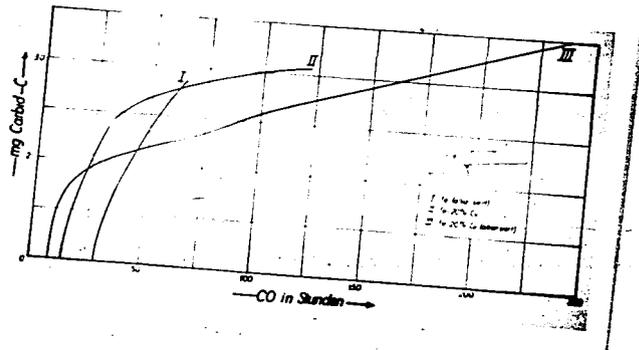


Abb. 7: Carbidbildung bei der Kohlung eines reinen Fe-, eines Fe-20 % Cu- und eines mit 0,25 %  $K_2CO_3$  alkalisierten Fe-20 % Cu-Kontaktes.

2 g Fe

Man sieht, daß bei dem reinen Eisen-Kontakt mit 0,25 % Kaliumcarbonat eine Carbidbildung sehr spät einsetzt (Abb. 7, Kurve I). Ein Gehalt von 20 % Cu bedingt eine wesentlich frühere Reaktion (Kurve II), die durch eine Alkalisierung mit 0,25 % Kaliumcarbonat noch beschleunigt wird. (Kurve III). Nach längeren Kohlungszeiten verändert sich dieses Bild. Der Katalysator ohne Zusatz hat z. B. nach 64 Std. die größte Carbidmenge (Kurve I), während durch die Anwesenheit von Kupfer (Kurve II) und besonders durch eine Alkalisierung (Kurve III) die einmal eingesetzte Reaktion

merklich verlangsamt wird. Durch die Tatsache, daß eine Bildung von Eisencarbid erst nach einer bestimmten Zeit erfolgt, erklärt sich zum Teil die Anlaufzeit der Kontakte, die bemerkenswerterweise bei dem reinen Eisen-Katalysator am längsten und bei dem alkalisierten Eisen-20 % Kupferkontakt am kürzesten ist.

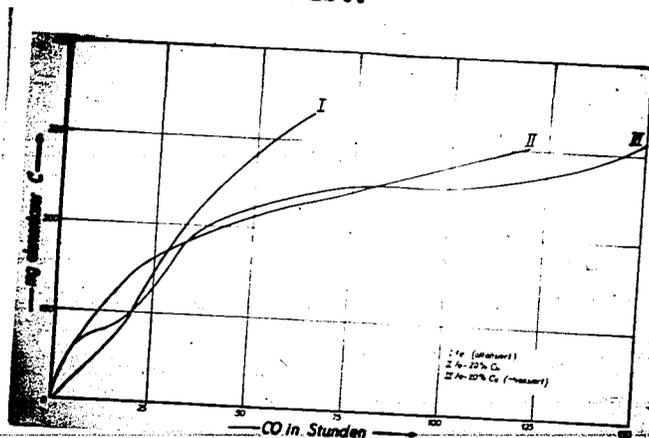


Abb. 8: Abscheidung von elementarem Kohlenstoff bei der Kohlung eines reinen Fe-, eines Fe-20 % Cu- und eines mit 0,25 %  $K_2CO_3$  alkalisierten Fe-20 % Cu-Kontaktes.

2 g Fe

Otto<sup>45)</sup> fand bei seinen Untersuchungen, entgegen den hier mitgeteilten und mit der Praxis gut übereinstimmenden Ergebnissen, daß ein Zusatz von Kaliumcarbonat der Beginn der Kohlung stark verzögert. Da Otto jedoch einen "Zuschlag" von 15 % Kaliumcarbonat (bezogen auf Eisen) anwandte, mußten diese Katalysatoren vollkommen unwirksam sein.

Ähnlich wie die Abscheidung von Carbidkohlenstoff an verschiedenen Eisen-Kontakten verläuft die des elementaren Kohlenstoffs (Abb. 8): Bei längeren Versuchsdauern katalysiert das reine Eisen den Kohlenoxydzerfall am stärksten (Kurve I); durch den Zusatz von Kupfer und durch eine Alkalisierung (Kurve II und III) wird diese Reaktion merklich gehemmt.

Untersuchungen von Franz Fischer und K. Meyer<sup>19)</sup> haben ergeben, daß durch eine Reduktion mit Wasserstoff bei 235°C weder die Anlaufzeit der Eisen-Kontakte verkürzt, noch die erzielbare Ausbeute verbessert werden kann. Um eine Erklärung für diese Feststellung zu erhalten, wurde ein alkalischer Eisen-20/5 Kupfer-Kontakt nach der Trocknung mit Luft 24 Std. mit Wasserstoff (6 l Strömungsgeschwindigkeit/Std.) bei 235°C reduziert, mit Kohlenoxyd verschieden lange gekohlt und zersetzt. In Tafel 45 sind die so erhaltenen Ergebnisse zusammen mit den Resultaten nicht reduzierter Vergleichskontakte aufgeführt.

Nach den ersten 4 Std. der Kohlung sind in Zersetzungsgas des reduzierten und nicht reduzierten Kontaktes keine Kohlenwasserstoffe vorhanden (Versuch 1 und 2); Wasserstoff ist abwesend und die Menge des elementaren Kohlenstoffs ist in beiden Fällen gleich. Auch nach 8 Std. (Versuch 3) wird bei der Säurezersetzung unabhängig von der Vorbehandlung ein Gas gleicher Zusammensetzung erhalten. Der Kohlenstoffrückstand differiert hier um 5 mg, was man noch als innerhalb der Fehlergrenze liegend betrachten kann. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine 24 stündige Reduktion bei 235°C weder die Geschwindigkeit noch die Art des Kohlenoxydzerfalls zu ändern, noch damit

000160

- 116 -

eine Aktivierung des Eisenkontaktes hervorzurufen vermag.

T a f e l 45.

Einfluß einer H<sub>2</sub>-Reduktion bei 235°C auf die Kohlung eines mit 0,25 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alkalisierten Fe-20 % Cu-Kontaktes.

2 g Fe

24 Std. H<sub>2</sub>

Nr	Vorbehand- lung	CC-Fe- hand- lung in Std.	Säurezersetzung					
			H <sub>2</sub> nccm	Gesamt- K.W.nccm	C-Zahl	Verbren- nungs-CO <sub>2</sub> nccm	Carbid-C in g	Rück- stand el.Cg
1	keine	1	0,0	0,0	-	0,0	0,0000	0,0086
	reduziert	1	0,0	0,0	-	0,0	0,0000	
2	keine	4	0,0	0,0	-	0,0	0,0000	0,0353
	reduziert		0,0	0,0	-	0,0	0,0000	
3	keine	8	1,3	4,0	1,0	4,0	0,0021	0,0720
	reduziert		2,0	3,3	1,0	3,3	0,0018	

Im Gegensatz hierzu erachtet J. Antheaume<sup>58)</sup> eine Reduktion der Eisen-Kupfer-Kontakte als notwendig. Er weist jedoch nicht an Versuchsergebnissen mit gleichen, nicht reduzierten Katalysatoren nach, daß durch die Wasserstoffbehandlung eine bessere Ausbeute erzielt werden konnte.

### 2) Kohlung mit Mischgas.

Der Verlauf der Kohlung mit Mischgas wurde nur an einem mit 0,25 % Kaliumcarbonat alkalisierten Eisen-20 % Kupfer-Kontakt untersucht, da dieser z. Zt. der wirksamste aller Eisen-Katalysatoren ist<sup>19)</sup>. Um einwandfreie Ergebnisse zu erhalten, wurden die nach der Unterbrechung der

Mischgasbehandlung erhaltenen gekohlten Katalysatoren nicht sofort mit Säure zersetzt, da hochsiedende Kohlenwasserstoffe, die sich während des Betriebes auf der Kontaktoberfläche abscheiden, bei der Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs Fehlresultate verursachen können. Um diese zu vermeiden, wurden die Katalysatoren vor der Säurezerersetzung 24 Std. mit Kogasin I (Fraktion 80°C - 100°C) extrahiert und anschließend im Vakuum getrocknet.

Es war besonders wissenswert, etwas über den Zustand des Kontaktes während seiner Anlaufzeit, die ungefähr 20 Std. beträgt, zu erfahren. Die Behandlung mit Mischgas wurde deshalb nicht nach einer bestimmten Zeit, sondern nach Erreichen einer bestimmten Kontraktion abgebrochen. Die so gekohlten Katalysatoren lösten sich - genau wie die mit Kohlenoxyd behandelten - nicht vollkommen in 5 n Salzsäure; der Rückstand bestand aus elementarem Kohlenstoff. Das Ergebnis der Säurezerersetzung ist aus Tafel 46 ersichtlich.

T a f e l 46.

Kohlung eines mit 0,25 %  $K_2CO_3$  alkalisierten Fe-20 % Cu-Kontaktes mit Mischgas ( $CO : H_2 = 1 : 2$ ).

2 g Fe

Mischgas - 0,8 l/Std.

Versuchstemperatur: 235°C

Nr	Mischgas- behandlung in Std.	Kontraktion in %	Säurezerersetzung				
			Gesamt K.W.nccm	C-Zahl	Verbren- nungs- $CO_2$ nccm	Carbid-C in g	Rück- stand el.C g
1	2 1/2	9,8	5,3	1,25	6,6	0,0035	Spuren
2	8	17,5	6,5	1,20	7,8	0,0042	0,0046
3	38	28,5	5,3	1,25	6,7	0,0036	0,0448
4	255	28,2	5,1	1,25	6,4	0,0034	0,0472

An diesen Resultaten ist besonders die Tatsache merkwürdig, daß in allen Fällen, ganz unabhängig von der Versuchsdauer und der Aktivität, der Gehalt des Katalysators an Carbidkohlenstoff der gleiche ist (Versuch 1 - 4). Bei den Kobalt- und Nickel-Kontakten waren trotz verschiedener Betriebszeiten auch stets dieselben geringen Carbidmengen vorhanden, doch hatten diese Katalysatoren gleich zu Beginn der Mischgasbehandlung ihre Höchstkontraktion, was bei dem Eisen-Kupfer-Kontakt nicht der Fall ist. Durch eine allmähliche Bildung von Eisencarbid bis zu einer für die volle Aktivität nötigen Menge läßt sich also die Anlaufzeit nicht erklären. Aus Tafel 33 ist außerdem bereits bekannt, daß eine gute Aktivität nur bei Anwesenheit von wenig Carbid möglich ist und daß eine Aufkohlung eine Verminderung der Wirksamkeit zur Folge hat.

Rückschlüsse auf die Ursache einer geringeren Aktivität der Eisen-Kontakte zu Beginn der Synthese läßt aber die Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs zu. Seine Menge steigt bis zur Erreichung der höchsten Wirksamkeit (Versuch 1 - 3) und bleibt dann trotz beträchtlicher Verlängerung der Betriebsdauer annähernd konstant (Versuch 3 und 4).

Man kann sich denken, daß durch die zunehmende Kohlenstoffabscheidung die Teilchen des Kontaktes auseinandergetrieben und so zahlreiche aktive Stellen bloßgelegt werden. (Zu einer ganz ähnlichen Auffassung kommen Baukloh und Hieber<sup>59</sup>) bei Untersuchungen über den Kohlenoxydzerfall an metallischem Eisen.) Ist das erreicht, findet keine Abscheidung des Kohlenstoffs in elementarer Form mehr statt,

vielmehr scheint dann sämtliches Kohlenoxyd auf dem Wege über ein Carbid durch Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen hydriert zu werden, wobei sich aber nur soviel Carbid bildet, wie gleichzeitig immer wieder abgebaut werden kann. Bei den Kobalt- und Nickel-Katalysatoren mußten hierfür zahlreiche Reserve-Metalteilchen durch eine weitgehende Reduktion geschaffen werden. Ihre Verminderung unter ein bestimmtes Maß (Reduktion bei niedrigerer Temperatur) hatte ein Nachlassen der Wirksamkeit zur Folge. Der Eisen-Kontakt bildet sich diese nötigen Teilchen durch eine Ablagerung von elementarem Kohlenstoff selbst. Da dieses aber eine geraume Zeit in Anspruch nimmt, steigt die Aktivität zunächst langsam an.

Als zweiter die Anlaufzeit bedingende Faktor ist jedoch nach Abb. 7 auch die bereits erwähnte langsame Kohlung des Eisenoxys zu Beginn eines Versuches zu berücksichtigen; sie wird eine sofortige Reaktion freigelegter aktiver Stellen verzögern.

Im vorhergehenden Abschnitt ist gezeigt worden, daß eine Reduktion des Kontaktes mit Wasserstoff bei 235°C keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit und Art des Kohlenoxydzerfalls hat. Bei der Verwendung von Mischgas statt reinem Kohlenoxyd wurde nach Tafel 47 das gleiche gefunden. Das Zahlenbild ist in jeder Hinsicht dasselbe wie das der Tafel 46; eine Besprechung erübrigt sich aus diesem Grunde.

000164

- 120 -

T a f e l 47.

Kohlung eines bei 235°C reduzierten, mit 0,25 %  $K_2CO_3$  imprägnierten  
Fe-20 % Cu-Kontaktes mit Mischgas (CO :  $H_2$ -1 : 2).

2 g Fe

24 Std.  $H_2$ 

Mischgas - 0,8 l/Std.

Versuchstemperatur: 235°C

Nr	Mischgas- behandlung in Std.	Kontrak- tion in %	Säurezersetzung				
			Gesamt- A.W.nccm	C-Zahl	Verbren- nungs- $CO_2$ nccm	Carbid-C in g	Rück- stand el. C g
1	8	17,2	5,3	1,22	7,1	0,0038	0,0051
2	41	25,6	5,1	1,25	6,4	0,0034	0,0452
3	96	25,0	5,8	1,22	7,1	0,0033	0,0463

Zusammenfassung:

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde der Einfluß ver-  
schiedenster Zusätze auf die Reduzierbarkeit und Aktivität  
von Kobalt- und Nickel-Katalysatoren untersucht. Es konnte  
festgestellt werden (siehe auch die erste ausführliche Zu-  
sammenfassung auf Seite 66 bis Seite 68), daß alle Kontak-  
te zu einem Mindestbetrag zu Metall reduziert sein müssen;  
wird der erforderliche Reduktionsgrad nicht erreicht,  
nimmt die Aktivität ab. Eine Erhöhung des Metallgehaltes  
über das Mindestmaß hinaus vermag die Wirksamkeit nicht  
mehr zu bessern, vielmehr kann durch eine zu weitgehende  
Reduktion mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen eine  
Rekristallisation und damit eine verminderte Aktivität her-

beigeführt werden. Die Höhe des Metall-Mindestgehaltes richtet sich vollkommen nach der Art des Kontakt-Zusatzes. Nickel-Katalysatoren müssen weitgehender als Kobalt-Kontakte reduziert werden.

Im zweiten Teil wurde die Kohlung von Benzinkatalysatoren mit Kohlenoxyd und Mischgas untersucht. Reduzierte Kobalt- und Nickel-Kontakte erreichen sich längerer Behandlung mit Kohlenoxyd bei 210°C einen Endzustand. Durch die bei der Säurezersetzung solcher Katalysatoren entstehende Menge an Kohlenwasserstoffen wurde gefunden, daß bei Kobalt-Kontakten wahrscheinlich ein Carbid  $(Co_3C)_x$  und bei Nickel-Kontakten ein Carbid  $(Ni_6C)_x$  als Zwischenprodukte der Benzinsynthese anzusehen sind. Aufschlußreich über den Mechanismus der Synthese war der Befund, daß Kobalt- und Nickel-Katalysatoren unabhängig von der Betriebsdauer mit Mischgas stets nur eine ganz geringe, dem Metallgehalt bei weitem nicht entsprechende Menge eines der Carbide enthalten. Nickel-Kontakte, die einen größeren Reduktionsgrad erfordern, besitzen einen höheren Carbidgehalt.

Bei 235°C gekohlte Eisen-Kontakte lösen sich nicht vollständig in Salzsäure; es hinterbleibt ein Rückstand von elementarem Kohlenstoff. Die Carbidbildung setzt hier, anders als bei Kobalt und Nickel, nicht sofort ein. Elementarer Kohlenstoff tritt jedoch kurze Zeit nach Beginn der Kohlenoxydbehandlung auf. Die Menge der bei der Säurezersetzung entstehenden Kohlenwasserstoffe entsprach selbst nach längster Versuchsdauer noch nicht einem  $Fe_3C$ . Bei der Mischgasbehandlung von Eisen-Kontakten konnte unabhängig von der Kontraktion, insbesondere auch während der Anlauf-

000166

- 122 -

zeit, stets das Vorhandensein gleicher geringer Carbidkohlenstoff-Mengen festgestellt werden. Der elementare Kohlenstoff nahm dagegen bis zum Erreichen der höchsten Aktivität zu und blieb dann trotz Verzehnfachung der Betriebsdauer konstant. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse konnte eine befriedigende Erklärung für die Anlaufzeit und Wirkungsweise der Eisen-Katalysatoren gefunden werden.

Literaturübersicht.

- 1) Franz Fischer, Brennstoff-Chem. 16, 10 (1935)
- 2) Vgl. W. Frankenburger, Der heutige Stand der Theorie der Ammoniak-katalyse. Vortrag auf der 92. Vers. Dtsch. Naturf. und Ärzte in Wiesbaden und Mainz vom 25. bis 29. Sept. 1932.
- 3) Hilditch, Die Katalyse in der angewandten Chemie, 1934
- 4) Schwab und Zorn, Ztschr. physikal. Chem. B. 32, 169 (1936).
- 5) Franz Fischer und K. Meyer, Brennstoff-Chem. 15, 34/93 und 107/110 (1934).
- 6) Wyckhoff und Crittenden, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2866 (1925).
- 7) R. Brill, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. 35, 924 (1929).
- 8) Eckell, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. 39, 433 (1935).
- 9) Audibert und Raineau, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197, 596/98 (1933).
- 10) Franz Fischer und H. Tropsch, Brennstoff-Chem. Z, 97, 98, 100, 101, (1926).
- 11) Franz Fischer, Brennstoff-Chem. 11, 490 (1930).
- 12) Franz Fischer, Pichler und Kölbel, Brennstoff-Chem. 16, 331 (1935).
- 13) Franz Fischer und K. Meyer, Brennstoff-Chem. 12, 225/32 (1931).
- 14) Franz Fischer und Koch, Brennstoff-Chem. 15, 61/68 (1932).
- 15) H. Tropsch, Brennstoff-Chem. B, 376 (1927).

000168

- 124 -

- 16) Franz Fischer und K. Meyer, Brennstoff-Chem. 14, 86/89 (1935).
- 17) Franz Fischer und Koch, unveröffentlichte Arbeit.
- 18) Franz Fischer und Koch, unveröffentlichte Arbeit.
- 19) Franz Fischer und K. Meyer, unveröffentlichte Arbeit.
- 20) Sweeney, Ztschr. angew. Chem. 51, 247 (1918).
- 21) Landolt - Börnstein, Physikalisch - Chemische Tabellen 5. Auflage, Seite 1315.
- 22) Le Blanc und Möbius, Ztschr. physikal. Chem. A. 142, 161 (1929).
- 23) Sabatier und Senderens, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 134, 514, 680 (1902).
- 24) Sabatier und Senderens, Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1984 (1911).
- 25) Russel und Taylor, Journ. phys. Chem. 29, 1325 (1925).
- 26) Woodsforth, Journ. chem. Soc. London 123, 1452 (1923).
- 27) Armstrong und Hilditch, Proc. Roy. Soc. London A. 103, 586 (1923).
- 28) Kenner, Gas- und Wasserfach 72, 744 (1929).
- 29) Franz Fischer und K. Meyer, Brennstoff-Chem. 14, 64/67 (1933).
- 30) Armstrong und Hilditch, Proc. Roy. Soc. London A. 102, 21/27 (1922).
- 31) Franz Fischer und Mitarbeiter, unveröffentlichte Arbeiten.
- 32) Fricke und Ackermann, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. 40, 630 (1934).
- 33) R. Schenck, Krägeloh und Eisenstecken, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 164, 313 (1927).

- 34) Franz Fischer und H. Bahr, Ges. Abh. Kohle 8, 255  
(1927).
- 35) H. Bahr und Jessen, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2226  
(1930).
- 36) Meyer und Scheffer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46,  
1/7 (1927).
- 37) H. Bahr und Th. Bahr, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61,  
2177 (1928).
- 38) Futiya, Scient. papers Inst. physical. chem. Res. 16,  
Nr. 328/29. Bull. Inst. physikal. chem. Res. (Abstracts)  
Tokyo 10, 83/84 (1931).
- 39) J. Schmidt, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 216, 85/98  
(1933).
- 40) Gautier und Clausmann, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.  
151, 16 (1910).
- 
- 41) Hilpert und Dieckmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 48,  
1281 (1915).
- 42) R. Schenck, Stahl und Eisen 46, 674 (1926).
- 43) Otto, Dissertation Münster/Westf. (1929).
- 44) Ritter, Dissertation Münster/Westf. (1929).
- 45) U. Hofmann und Groll, Ztschr. anorgan. allg. Chem.  
191, 414 (1930).
- 
- 46) Futiya, Bull. Inst. physical. chem. Res. (Abstracts),  
Tokyo 2, 76/77 (1929).
- 47) H. Bahr und Jessen, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 1238  
(1933).
- 48) Schuster, Ztschr. physikal. Chem. B. 14, 260 (1931)
- 49) Franz Fischer und Ackermann, unveröffentlichte Arbe.
- 50) Cloez, Ber. Dtsch. chem. Ges. 7, 823 (1874).

936170

- 126 -

- 51) Hahn, Liebigs Ann. 129, 57 (1864).
- 52) Wyllius und Foerster, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 2994 (1896).
- 53) Wyllius, Foerster und Schoene, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 13, 38 (1897).
- 54) R. Schenck, Giesen und Walter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 127, 101 (1923).
- 55) R. Schenck und Stenckhoff, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 161, 287 (1927).
- 56) Poucouard, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 128, 98 (1899).
- 57) R. Schenck und Zimmermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 1232 (1903).
- 58) J. Antheaume, Dissertation Lille (1934).
- 59) Leukle und Rieter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 226, 321 (1936).
- 60) Nikitin, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 154, 130 (1926).