

7136

AMMONIACKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. 16.76
13.1.1942.

Dr. M. Herbst.

Röntgenographische Untersuchung über die Temperaturbeständig-
keit des neuen hexagonalen Eisencarbides in Kontakten für die
Kohlenwasserstoffsynthese nach F. Fischer.

Zurück an
Stark & Hübner Gp.

1540
JA-1332

1540/1877/1332

Nr

Röntgenographische Untersuchung über die Temperaturbe-
ständigkeit des neuen hexagonalen Eisencarbides in Kon-
takten für die Kohlenwasserstoffsynthese nach F. Fischer.

gez. G. Wietzel

Übersicht

Da das im hiesigen Röntgenlaboratorium gefundene und von Dr. Halle 1930 erstmalig beschriebene hexagonale Eisencarbid Fe_2C (im folgenden als neues (n) hexagonales (h) Fe_2C bezeichnet) bisher nur in kupferhaltigen Eisenkontakten für die Kohlenwasserstoffsynthese nach Franz Fischer ange-troffen worden war, sich aber neuerdings auch in einigen, bei tiefer Temperatur reduzierten und gefahrenen kupferfreien Kontakten fand, kam die Vermutung auf, daß die Temperaturbeständigkeit dieses für die katalytische Wirkung als maßgebend erkannten Carbides von dem Kupfergehalt abhängig sei. Wir machten uns deshalb zur Aufgabe, zu untersuchen:

- 1) in welchem Temperaturgebiet das n.h. Fe_2C existenzfähig ist;
- 2) ob und in welcher Weise seine Beständigkeit von dem Kupfergehalt der Kontakte abhängt und
- 3) welcher Natur die Umwandlungsprodukte sind.

Es ergab sich, daß in kupferhaltigen Kontakten, je nach dem Kupfergehalt das n.h. Fe_2C merklich beständiger ist als in kupferfreien. Die Untersuchung erstreckte sich auf Kontakte mit bis ca. 7 % Cu. Bei diesen wandelte sich unter sonst gleichen Bedingungen erst bei einer um rund 100° höher liegenden Temperatur das n.h. Fe_2C in ein von G. Hägg röntgenographisch untersuchtes Eisenarbid um als in kupferfreien Kontakten.

Aus dieser Erkenntnis ergeben sich Anhaltspunkte dafür, bei welchen Temperaturen Kontakte mit und ohne Kupfer für die Kohlenwasserstoffsynthese wirksam sein können.

E i n l e i t u n g .

Bei den röntgenographischen Untersuchungen an Kontakten für die Kohlenwasserstoffsynthese nach F. Fischer wurden im Jahre 1938 von Dr. Halle ein neues hexagonales Eisencarbid (n.h. Fe_2C) gefunden und in dem Journalauszug Nr. 199 beschrieben. Seiner Struktur nach, die der des bekannten Fe_2N entspricht und nach der chemischen Analyse muß ihm die Formel Fe_2C zukommen. Damals schon wurde ein direkter Zusammenhang zwischen dem Auftreten dieses Carbides und der Güte der Kontakte hinsichtlich der Kohlenwasserstoffsynthese aus Wasserstoff und Kohlenoxyd angenommen. Wenn auch, wie die weiteren Untersuchungen gezeigt haben, dieses Carbid nicht selbst als Katalysator wirkt, so ist es doch als eine für die Katalyse ausschlaggebende Komponente anzusprechen. Dies ist auch in einer Aktennotiz von Dr. A. Scheuermann vom 30.1.1941 dargelegt, in welcher der Stand der Erkenntnisse über dieses Carbid bis zu jenem Zeitpunkt ausgeführt ist. Zunächst wurde es ausschließlich in kupferhaltigen, alkalischen Fällungskontakten, die neben Eisen noch Al_2O_3 oder MgO enthielten, gefunden und es ergab sich die Frage, ob das Ausbleiben der Bildung des n.h. Fe_2C bei normalen kupferfreien (Schmelz-) Kontakten vielleicht auf die bei diesen erforderliche hohe Reduktionstemperatur zurückzuführen sei. Tatsächlich fand es sich dann auch einmal bei einem alkalisierten Eisenkontakt (Fa 561/62, Vers. 594) ohne Aktivator und ohne Kupfer, der bei 250° , also bei sehr tiefer Temperatur mit Wasserstoff-Kohlenoxydgemisch reduziert worden war. Neuerdings beobachteten wir bei mehreren kupferfreien Kontakten, die auch bei relativ niederen Temperaturen gefahren worden waren, öfter das Auftreten von n.h. Fe_2C .

Im Hinblick auf die offenbar große Bedeutung, die diesem Carbid bei der Kohlenwasserstoffsynthese zukommt, gaben uns die bisher vorliegenden Beobachtungen Anlaß zu untersuchen, in welchem Temperaturgebiet das n.h. Fe_2C existenzfähig ist, ob seine Stabilität von dem Kupfergehalt der Kontakte bzw. ihrer Herstellungsart abhängt und was für Substanzen gegebenenfalls als Umwandlungsprodukte gefunden werden.

Als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchung dienten einige gebrauchte Kontakte, welche im Röntgendiagramm das n.h. Fe_2C in möglichst typischer Form enthielten. Die hier untersuchten Kontakte stammen alle aus Versuchen der Gruppe Dr. A. Scheuermann über die Kohlenwasserstoffsynthese aus H_2 und CO nach F. Fischer.

Von den bekannten Carbiden des Eisens fanden wir in solchen Kontakten den Zementit Fe_3C nur ganz ausnahmsweise in zwei bei 500° und 450° reduzierten Proben, sonst kommt immer nur das von G. Hägg¹⁾ erstmalig beschriebene Carbid (Fe_2C -Hägg) vor, das dieses bei 420 stündiger Behandlung von Eisen mit Kohlenoxyd bei 225° erhielt und von dem er annahm, daß ihm die Formel Fe_2C zukomme und ferner das eben erwähnte neue hexagonale Fe_2C . Mit dem von U. Hofmann und E. Groll²⁾ beim Überleiten von Kohlenoxyd über Carbonyl-eisen bei $270-320^\circ$ erhaltenen Fe_2C ist übrigens das n.h. Fe_2C nicht identisch.

Material und Anordnung der Versuche.

In nachstehender Tabelle 1 sind die als Untersuchungsobjekt herangezogenen Kontakte mit ihren Elementaranalysen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Kontakt	aus Versuch	Fe	Cu	MgO	Al_2O_3	K	SiO_2	Ca
WK 17 ³⁾	D 438	86,62	-	-	3,42	0,44	-	2,58
1253	D 433	26,98	2,75	9,47	-	2,10	18,19	-
1180	D 457	28,04	7,43	10,08	-	1,67	13,9	-
1261	D 441	66,02	-	-	3,25	2,02	-	-
1219	D 357/1	25,46	6,64	-	24,50	3,48	-	-

Die Kontakte W.K. 17 und 1261 sind Schmelzkontakte, die übrigen Füllungs-kontakte. Wir haben uns bewußt darauf beschränkt, nur solche Kontakte zu untersuchen, wie sie für die Versuche zur Kohlenwasserstoffsynthese tatsäclich verwendet werden; daraus ergibt sich also, daß als kupferfreie Kontakte im Schmelzverfahren gewonnene und als kupferhaltige durch Fällung

./.

1) G. Hägg, Z. Krist. (A) 89 (1934), 92

2) U. Hofmann u. E. Groll, Z. anorg. allg. Ch. 191 (1930), 429

3) In Leuna hergestellt.

hergestellte zur Untersuchung kamen. Ein kupferfreier Kontakt mit MgO , welcher das n.h. Fe_2C enthielt, stand uns nicht zur Verfügung, Es ist auch fraglich, ob in solchen Kontakten das n.h. Fe_2C überhaupt auftritt. Wir glauben zwar, es in zwei vereinzeltten Fällen beobachtet zu haben, es ist aber fraglich, ob dieser Befund sicher ist, da es sich um sehr linienreiche Diagramme handelt, in denen das n.h. Fe_2C nicht einwandfrei zu bestimmen ist.

Um die Proben von dem Paraffinöl, in welches sie beim Ausbau aus dem Kontaktfen gebracht worden waren und welches sie vor der Oxydation an der Luft schützen soll, sowie von Hartparaffin, welches sich bei der Benutzung in den Kontakten in der Regel abscheidet, zu befreien, extrahierten wir sie mit Benzol im Soxhlet. Von der noch feuchten Probe wurde ein für die nachfolgende Röntgenuntersuchung genügender Teil mit dem anhaftenden Benzol in ein Porzellanschiffchen gebracht, dieses in einen elektrischen Röhrenofen gebracht und das Rohr sofort auf ca 1 mm Hg evakuiert. Der Ofen wurde nun angeheizt und im Normalversuch 3 Stunden auf der gewünschten Temperatur gehalten. Nach vollständiger Abkühlung wurde Kohlendioxyd eingeleitet und wenn Atmosphärendruck erreicht war, der Kontakt ausgebaut. Das Kohlendioxyd diente wieder als Oxydationsschutz der häufig pyrophoren Kontakte, denn solche mit CO_2 beladenen Kontakte zeigen keine Neigung mehr, an der Luft zu oxydieren.

Von den auf diese Weise erhaltenen Proben wurden schließlich Röntgenaufnahmen nach dem Debye-Scherrerverfahren hergestellt. Als Strahlungsquelle diente ein offenes Röntgenrohr mit Eisenantikathode, welche bei einer Spannung von 25 K.V. mit 5 mA betrieben wurde. Die ohne Filter hergestellten Aufnahmen waren bei $1\frac{1}{2}$ - 2 stündiger Belichtung durchexponiert.

Ergebnisse.

Der kupferfreie Kontakt WK 17 (aus Versuch D 438) gibt ein Röntgendiagramm, wie es in Abbildung 2 wiedergegeben ist. Ein Vergleich mit Abbildung 1, in welchem das Diagramm des neuen hexagonalen Fe_2C wiedergegeben ist, läßt erkennen, daß hauptsächlich diese Substanz in dem Kontakt vorliegt. Daneben finden sich noch Linien von Fe_2C -Hägg, welcher in untergeordneter Menge darin enthalten ist. Wir haben nun Proben von dem Kontakt in der oben beschriebenen Weise jeweils 3 Stunden erhitzt auf: 250° , 275° , 290° , 300° , 330° und 400° und fanden: die erste Veränderung in dem Diagramm macht sich bei der auf 290° erhitzten Probe bemerkbar (Abb. 3). Die Interferenzen des

Fe_2O -Hägg sind bedeutend zahlreicher und intensiver geworden (vgl. mit Abb. 5 von Fe_2C -Hägg), während die auf 330° erhitze Probe bereits vollständig in das Fe_2C -Hägg umgewandelt ist (Abb. 4).

Zur Ergänzung haben wir einmal eine Probe 12 Stunden lang auf 275° erhitzt und stellten fest, daß etwa die gleiche Veränderung eingetreten war, wie bei 3 stündiger Behandlung bei 290° . Andererseits bewirkte 10 Minuten lange Erhitzung auf 320° noch keinerlei Veränderung in der ursprünglichen Struktur.

An dem kupferreichen Kontakt 1180 aus Versuch 457 ist folgendes zu beobachten: die unbehandelte Probe ergibt das Röntgendiagramm Abb. 6. Es enthält das vollständige Interferenzsystem des n.h. Fe_2C , sowie die stärkeren Linien von Kupfer und Magnesiumoxyd. Die erste kaum merkbare Veränderung des Diagrammes tritt bei der bei 350° behandelten Probe ein und äußert sich in einer geringen Abnahme der relativen Intensität der Interferenzen von n.h. Fe_2C (Abb. 7; vergl. die Intensität der durch einen Pfeil angemarkten mit der der beiden Nachbarlinien). Noch deutlicher ist dieser Intensitätsverlust bei der Probe mit 400° (Abb. 8). Bei 430° treten nun die Interferenzen von Fe_2C -Hägg auf (Abb. 9) und die des n.h. Fe_2C sind völlig verschwunden. Daß die Umwandlung auch hier noch nicht vollständig beendet ist, zeigt das Diagramm der Probe bei 450° (Abb. 10), bei dem noch eine Zunahme der relativen Intensitäten der Linien des Fe_2C -Hägg eingetreten ist.

Der Kontakt 1253 aus Versuch D 433 gibt ein Röntgendiagramm, das dem von 1180 bis auf geringe, dem kleineren Kupfergehalt entsprechende Intensitätsunterschiede gleicht (Abb. 11). Bei 350° (Abb. 12) sind die Linien des n.h. Fe_2C aus dem Diagramm bereits vollständig verschwunden und das Linienystem des Fe_2C -Hägg tritt auf. Das Diagramm entspricht etwa dem von Kontakt 1180 bei 430° . Bei 400° ist die Umwandlung vollständig (Abb. 13) und eine weitere Veränderung des Diagrammes tritt bis 450° jedenfalls nicht mehr ein.

Um zu prüfen, ob auch calciumfreie Schmelzkontakte ohne Kupfer die Umwandlung erfahren, behandelten wir den Kontakt 1261 aus Versuch D 441 bei 330° und stellten fest, daß die im ursprünglichen Diagramm neben den Interferenzen des Fe_2C -Hägg noch vorhandenen Linien von n.h. Fe_2C nach dieser Behandlung vollständig verschwunden waren.

Als Beispiel für einen Kontakt, der neben Kupfer Aluminiumoxyd statt Magnesiumoxyd enthält, wurde 1210 untersucht. Wie bei Kontakt 1100 mit dem

gleichen Verhältnis Fe:Cu sind bei 350° die ersten Veränderungen wahrzunehmen und ist die Umwandlung bei etwa 450° vollständig.

Diese Versuche haben also gezeigt:

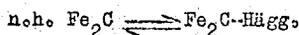
- 1) Das n.h. Fe_2C ist, wie erwartet bei höheren Temperaturen nicht beständig.
- 2) Als Umwandlungsprodukt tritt Fe_2C -Hägg auf.
- 3) Die Temperatur, bei welcher die Geschwindigkeit der Umwandlung von n.h. Fe_2C in Fe_2C -Hägg ein bestimmtes Maß erreicht, ist abhängig von dem Kupfergehalt des Katalysators. In der Tabelle 2 sind die beobachteten Daten zusammengestellt:

Tabelle 2.

Kontakt Nr.	Cu-Gehalt %	Umwandlung in 3 ^h	
		beginnd bei °C	vollständig bei °C
W.K. 17	0	290	330
1261	0	-	330
1253	2,75	-	350-400
1188	7,43	350-400	430-450
1219	6,64	350	450

Es ergibt sich also, daß die Temperatur, bei welcher innerhalb von 3 Stunden vollständige Umwandlung erfolgt, durch einen Kupfergehalt von 2-3 % um rund 50° und durch einen solchen von etwa 7 % um rund 100° erhöht wird. Ob dabei die Herstellungsweise der Kontakte eine Rolle spielt, läßt sich nicht entscheiden.

- 4) Es handelt sich nicht etwa um eine Gleichgewichtsreaktion:



Das zeigt der Versuch, bei welchem der Kontakt W.K. 17 bei 275° in 12 Stunden etwa die gleiche Veränderung erfuhr wie bei 290° in 3 Stunden. Es ist

auch nicht gelungen durch längere Wärmebehandlung bei tieferer Temperatur einmal gebildetes Hägg'sches Carbid in neues hexagonales zurückzuverwandeln. Das n.h. Fe_2C muß daher als Zwischenprodukt bei der Carbidierung des Eisens aufgefaßt werden, welches umso instabiler ist, je höher die Temperatur ist.

Für die Praxis der Kohlenwasserstoffsynthese ergibt sich also folgendes: da die Anwesenheit von n.h. Fe_2C eine notwendige, wenn auch nicht hinreichende Bedingung für die katalytische Wirksamkeit von Eisenkontakten ist, können kupferfreie Kontakte nur dort Verwendung finden, wo die Arbeitstemperatur möglichst niedrig gehalten werden kann, keinesfalls aber $250-275^\circ\text{C}$ übersteigt, weil oberhalb dieser Temperatur das n.h. Fe_2C zu unbeständig ist. Für kupferhaltige Kontakte sind, wenn das aus Gründen des Reaktionsverlaufes als wünschenswert und überhaupt möglich erscheint, umso höhere Arbeitstemperaturen zulässig, je mehr Kupfer sie enthalten. Bei einem Kupfergehalt von ca. 7 % wird die Temperatur um rund 100° höher liegen dürfen, ohne eine Zersetzung des wirksamen n.h. Fe_2C befürchten zu müssen. Ob diese Regel auf Kupfergehalte über 7% hinaus erweitert werden darf, konnte aus Mangel an geeignetem Material nicht untersucht werden.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Die Beständigkeit des in Fischer-Kontakten als für deren katalytische Wirksamkeit wesentlich erkannten neuen hexagonalen Fe_2O gegenüber verschiedenen Temperaturen wird untersucht. Es wurde gefunden:

In kupferfreien Kontakten tritt innerhalb von 3 Stunden bei Erhitzung auf 290° im Vakuum beginnende Umwandlung des n.h. Fe_2C in das Hägg'sche Fe_2O ein und ist bei 330° in der gleichen Zeit vollständig. Bei kupferhaltigen Kontakten liegen diese Umwandlungstemperaturen höher, so ist bei einem Kupfergehalt von 2,3 % erst bei $350-400^\circ$ und bei 7,4 % bei $430-450^\circ$ die Umwandlung vollständig. Das n.h. Fe_2C ist als Zwischenprodukt bei der Carbidierung des Eisens unter den Verhältnissen der Kohlenwasserstoffsynthese aufzufassen.

Für die Fischer-Synthese ergibt sich daraus die Folgerung, daß kupferhaltige Eisenkontakte weniger temperaturempfindlich sein werden, als kupferfreie, daß gegenüber diesen z.B. ein Kontakt mit ca. 7 % Cu eine um rund 100° höhere Temperatur verträgt ohne sich zu zersetzen, wenn dies aus Gründen des Reaktionsverlaufes als wünschenswert erscheint.

Herbst

Die Arbeit wurde im Oktober und November 1941 in der Gruppe Dr. Brill ausgeführt.

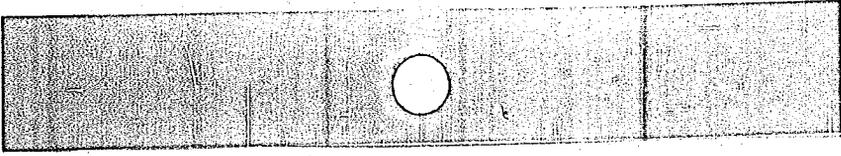


Abb.1. Neues hexagonales Fe₂C.

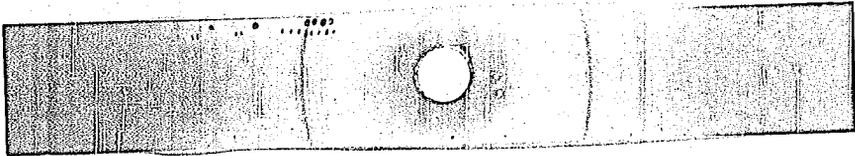


Abb.2. Kontakt WK 17, unbehandelt.



Abb.3. Kontakt WK 17, 290°.



Abb.4. Kontakt WK 17, 330°.

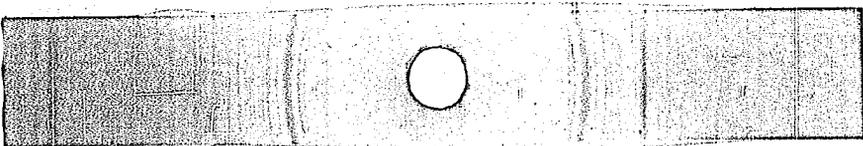


Abb.5. Fe₂C-Hugg.

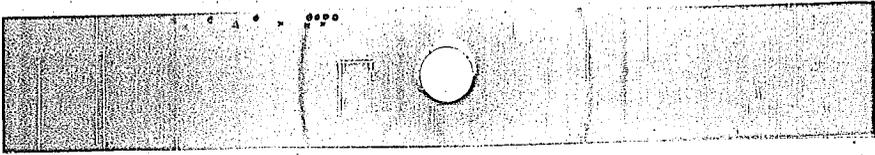


Abb.6. Kontakt 1188, unbehandelt.

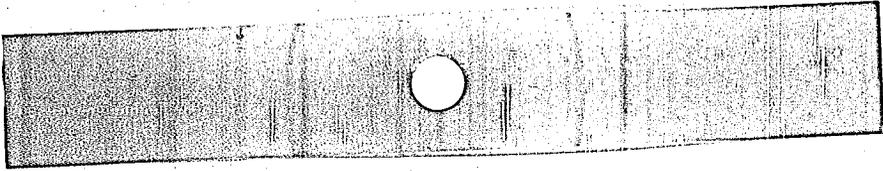


Abb.7. Kontakt 1188, 350°.

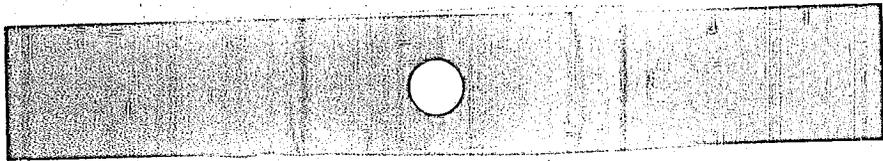


Abb.8. Kontakt 1188, 400°.

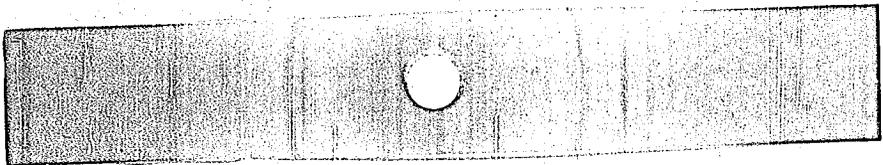


Abb.9. Kontakt 1188, 430°.

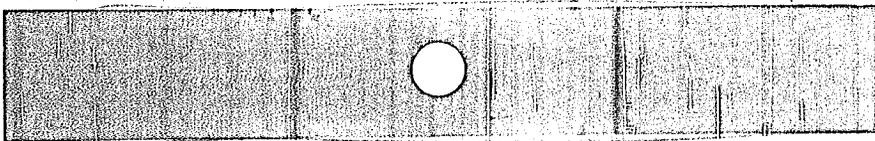


Abb.10. Kontakt 1188, 450°.

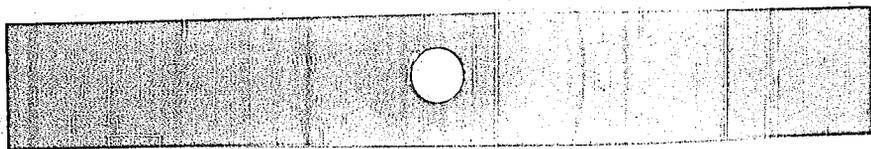


Abb.11. Kontakt 1253, unbehandelt.

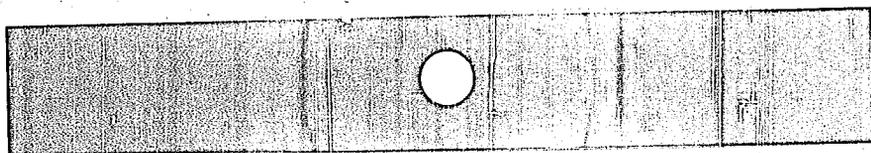


Abb.12. Kontakt 1253, 350°.

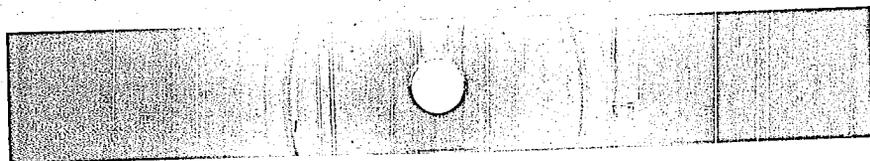


Abb.13. Kontakt 1253, 400°.

- = n.h. Fe₂C
- ! = Fe₂C-Hägg
- x = Cu
- Δ = MgO