

1308

Benzinsynthese an Eisenkatalysatoren.

VII. Mitteilung.

Untersuchungen über die Ursachen der Kohlenstoffabscheidung
und Rohrverstopfung an in der Gasphase arbeitenden Eisen-
katalysatoren.

Inhaltsverzeichnis.

A.	Einleitung	Seite 1 - 3
B.	Entwicklung der Analysenmethode	Seite 3 - 21
	1. Analyse unter Normaldruck betriebener Katalysatoren mit bekannter Methode und deren Ergebnisse	Seite 3 - 7
	2. Entwicklung einer neuen geeigneteren und umfassenden Analysenmethode für Eisenkatalysatoren der Kohlenwasser- stoffsynthese	Seite 7 - 12
	3. Ergebnisse der Kontaktanalyse	Seite 21 - 23
C.	Zusammenfassung	Seite 21 - 23

A. Einleitung

Bei dem Betrieb von Eisenkatalysatoren der Kohlenwasserstoffsynthese in der Gasphase insbesondere von trägerfreien Katalysatoren zeigten sich bekanntlich betriebstechnische Schwierigkeiten durch Auftreten starker Kohlenstoffabscheidungen und durch Quellung der Kontakte in den Betriebsrohren. Während das in den Ofen eingefüllte Kobaltkorn nach seinem Aktivitätsabfall mechanisch unverändert im Ofen vorhanden ist, treten bei den bisher entwickelten Eisenkatalysatoren guter Aktivität schon nach verhältnismässig kurzer Betriebsdauer (500-1000 Stunden) Kornveränderungen durch Quellung und Kontaktzerstörung bzw. starker Kohlenstoffabscheidung Verstopfungen in den Ofen auf, die ein vorzeitiges und in vielen Fällen fast unmögliches Ausfüllen des Katalysators bewirken. Diese Mängel traten noch in verstärktem Masse auf bei der Umstellung dieser Katalysatoren von Benzinprodukten auf Paraffinproduktion. Diese Schwierigkeiten wurden grundsätzlich gelöst.

1. durch Arbeiten in der flüssigen Phase
2. durch Entwicklung neuer Trägerkontakte, z.T. auf Grund von Erkenntnissen, die in der vorliegenden Arbeit näher beschrieben werden.

Die bisherigen Bemühungen, diese Mängel zu beseitigen, sei es durch möglichst schonende Temperaturbehandlung oder durch apparative Massnahmen brachten nicht den erforderlichen Erfolg.

Da über die Ursachen dieser mangelhaften Arbeitsweise bisher nur Vermutungen angestellt werden konnten, war es erforderlich, die Kenntnis über die inneren Kontaktvorgänge

während des Synthesebetriebs, insbesondere über den Katalysatorzustand selbst zu erweitern. Es konnte vermutet werden, dass z.B. für die störende und eventuell die Quellung und Verstopfung des Katalysators verursachende Kohlenstoffabscheidung während der Synthese, das Auftreten von metallischem Eisen in den Katalysatoren während der Synthese die Ursache bildet.

Im folgenden soll daher über eine Untersuchungsmethode berichtet werden, die im Verlaufe der Untersuchungen über die Beseitigung der anfänglichen Schwierigkeiten beim Eisenkatalysator bezüglich der störenden Kohlenstoffabscheidung und über die inneren Kontaktvorgänge während der Synthese aufgebaut wurde und die geeignet erscheint, auch in Zukunft wichtige Erkenntnisse über die Katalysatoreigenschaften und deren Betriebsverhältnisse zu vermitteln.

Es handelt sich hierbei um eine einfache chemische Analyse der gebrauchten Katalysatoren, die sowohl das als Metall vorliegende Eisen wie auch das karbidische und in verschiedenen Oxydationsstufen vorhandene oxydische Eisen getrennt erfasst und den freien bzw. gebundenen Kohlenstoff berücksichtigt. Bisher lagen keine eindeutigen und vollständigen chemischen Analysen bzw. Methoden zur Analyse von gebrauchten Eisenkatalysatoren der Benzinsynthese vor. Die Untersuchungen von Eisenkontakten z.B. der Ammoniaksynthese vor allem bezüglich des auch bei der Benzinsynthese interessierende Eisenkarbids musste mit physikalischen Mitteln vorgenommen werden, die in den meisten industriellen Laboratorien nicht zur Verfügung stehen. Andererseits waren die bisher gebräuchlichen chemischen Methoden dafür anerkannterweise unvollkommen.

Die Auswertung der Ergebnisse der mit dieser Methode an einigen charakteristischen Kontakten angestellten Untersuchungen zeigten, dass auf diese Weise wertvolle Erkenntnisse bei der Katalysatorforschung zu erwarten sind, die die weitere Forschung anregend beeinflussen können und die Betriebsverhältnisse auf eine sichere Grundlage zu stellen scheinen.

B. Entwicklung der Analysenmethoden

1. Analyse unter Normaldruck betriebener Katalysatoren mit bekannter Methode und deren Ergebnisse

Bei der Frage nach den Ursachen der Verstopfung lag es, wie erwähnt, nahe, in der Synthese durch Reduktion entstehendes metallisches Eisen für auftretende störende Kohlenstoffabscheidung haftbar zu machen.

Es mussten daher Angaben darüber gemacht werden können, in welchen Mengen metallisches Eisen während der Synthese entsteht, und ob überhaupt solches während der Synthese existenzfähig ist. Da die im Gebrauch befindlichen Katalysatormassen im wesentlichen neben den direkten Fremdstoffen wie Alkali oder Kupfer aus Eisenoxiden bestehen, war die Aufgabe, geringe Mengen Fe neben Fe-O-Verbindungen nachzuweisen. Für diese Verhältnisse gab es bereits ausgearbeitete Analysenvorschriften (Methode von Wilner-Merck Treadwell, Quantitative Analyse 1927, Seite 527). Der extrahierte Kontakt wurde demnach mit einer Lösung von Merkurichlorid versetzt und kurz aufgeköcht. Dabei geht, ohne dass die Eisenoxide angegriffen werden, das metallische Eisen als FeCl_2

in Lösung unter Ausfällung des Quecksilbers. Der gelöste Eisenanteil lässt sich durch Titration mit KMnO_4 ermitteln. Bei der Anwendung dieser Methode auf unter Normaldruck betriebene Kontakte ergaben sich mit der Betriebszeit steigende Werte von metallischem Eisen in den untersuchten Kontakten, bis zur Höhe von ca. 50% des überhaupt vorhandenen Eisens. (Tabelle 1) Gegen die Richtigkeit dieser Werte bestanden aber starke Bedenken auf Grund anderer Untersuchungen und Erfahrungen (z.B. Röntgenanalyse, bei der derartige Eisenmengen unbedingt hätten erkannt werden müssen.) Es war daher zu überlegen, ob noch andere in der Synthese entstandene Eisenverbindungen eine ähnliche Reaktion auf die Zugabe der Quecksilberlösung zeigen, also einen metallischen Eisenwert vortäuschten. Dieser Verdacht erschien umso begründeter, als die gefundenen Werte sich durch Verwendung von CuSO_4 anstelle von HgCl_2 reproduzieren ließen. Nun ist es bekannt, dass während der Synthese Eisenkarbid- Fe_3C -gebildet wird. Es war daher zu vermuten, dass dieses sich den angewandten Reagenzien gegenüber ähnlich verhält wie metallisches Eisen, zumindest was die Form der Übergangs des als Karbid gebundenen Eisen anbelangt.

Tabelle 1 gibt die mit der HgCl_2 -Methode von Wilner-Merck an einer Reihe verschiedenster Betriebskontakte erhaltenen Ergebnisse wieder.

Aus diesen Werten konnten schon eine Reihe von Erkenntnissen über das Verhalten der Kontakte unter verschiedenen Arbeitsbedingungen gewonnen werden.

1. Der Kontaktzustand ist nicht über die ganze Rohrlänge gleichartig (9 d und e; 10 d und e; 11 d und e). Die Karbidwerte liegen in den verschiedenen Zonen verschieden hoch. Diese Verhältnisse können noch durch die Gasart und den Trägerzusatz beeinflusst werden.
2. Unter Normaldruck erhält man bei langer Betriebszeit bis zu sehr hohen Werten an Eisenkarbid (7, 8, 9 c und d; 10 d, c, e; 11 e). Dabei sind bei gleicher Betriebszeit und gleichem Kontakt die Karbidwerte bei CO-reichem Gas höher als bei wasserstoffreichem Gas. (Siehe Bild Kurve I u. II)
3. Inaktives Eisenoxyd zur Analyse nach Brandt in 11. als Träger verwandt, für sich allein mit wasserstoffreichem Gas behandelt (1.) ergibt nur ganz geringe Karbid- und Metallbildung.
4. Karbidbildung tritt auch bei gänzlich inaktiven Fällungskatalysatoren oder solchen mit geringer Kontraktion in annähernd gleicher Grössenordnung auf.
5. Karbidbildung tritt auch bei Abwesenheit von Cu oder K in den Katalysatoren auf.

6. Bei Verwendung von Trägern scheint die Karbidbildung geringer zu sein. Siehe Bild Kurve III.

2. Entwicklung einer neuen geeigneteren und umfassenden Analysenmethode für Eisenkatalysatoren der Kohlenwasserstoffsynthese.

Diese schon vielsagenden Ergebnisse gaben den Anlass, die Vervollkommnung der Karbidbestimmung weiter zu verfolgen und führten zu der Verwendung von CuCl_2 und CuSO_4 anstelle von HgCl_2 . In der Literatur war zwar bei ähnlicher Behandlung des Karbids mit CuCl_2 -Lösung der Hinweis zu finden, dass Eisenkarbid (es ist nur das Fe_3C sicher bekannt) davon in der Kälte nicht angegriffen wird, es wurde daher die Untersuchung eines reinen Fe_3C bezüglich der Reaktionsfähigkeit mit HgCl_2 , CuSO_4 und vergleichsweise auch mit CuCl_2 vorgenommen. Dabei zeigte sich das überraschende Ergebnis, dass Fe_3C durch HgCl_2 in der Kälte nicht, in der Hitze (bei kurzem Kochen) zu über 90% zersetzt wurde und in FeCl_2 überging. CuSO_4 zersetzte das Karbid in der Kälte zu 40 - 50 %, in der Hitze zu ca. 97%, während CuCl_2 weder in der Kälte noch in der Hitze eine Bildung von gelöstem zweiwertigen Eisen herbeigeführt. (Tabelle 2)

Tabelle 2.

Zersetzung von reinem Fe_3C

mit:	HgCl_2		CuSO_4		CuCl_2	
	kalt	heiss	kalt	heiss	kalt	heiss
% Fe_3C	0	91,0	42,8	97,4	0	0

Dass bei der HgCl_2 - bzw. CuSO_4 - Methode keine 100% Eisenkarbid gefunden wurden, könnte vielleicht daran liegen, dass das Präparat z.T. oxydiert war, aber auch daran, dass die Reaktion von geringen Nebenreaktionen begleitet ist, die

das karbidische Eisen in eine andere als die Fe^{++} -Form überführen. Diese Menge entgeht dann der Titration mit $KMnO_4$. Veranlasst oder beeinflusst könnten diese Nebenreaktionen durch den pH-Wert der Lösung sein, analog der von Schenck aufgezeigten Verhältnisse bei der Lösung von Karbid in warmer Säure verschiedener Stärke. Hiernach ist der Anteil des Karbidkohlenstoffs der in freien Kohlenstoff bzw. in Kohlenwasserstoff bei der Saurezerlegung übergeht von der Stärke der Säure abhängig. Obwohl bei der Anwendung des Verfahrens auf Katalysatoren in neutraler Lösung gearbeitet wird, d.h. keine Säure zugesetzt wird, kann der (verschiedene) Grad der hydrolytischen Spaltung der Kupfersalze bzw. Hg-Salze von Einfluss auf den Reaktionsverlauf sein. Irgendwelche näher begründete Anhaltspunkte liegen aber hierfür nicht vor. Die mit $CuSO_4$ erhaltenen Werte haben sich aber alle als gut reproduzierbar erwiesen, so dass bezüglich der Hauptreaktion kein Zweifel bestehen kann. Die Werte lassen sich auch noch dadurch kontrollieren, dass bei der Karbidzerlegung durch die genannten Metallsalze z.B. durch $CuCl_2$ und $CuSO_4$ der Karbidgehalt sowohl durch Titration des entstandenen Fe^{++} wie durch Titration des unverbrauchten Cu^{++} ermitteln lässt. Die geringen Unterschiede zwischen diesen beiden Werten scheinen in der Mangelhaftigkeit der Cu -Titration an sich begründet zu sein, wenn nicht das Alkali des Kontaktes eine geringe Beeinflussung der Werte bewirkt. Immerhin ist auch unter diesen streng-quantitativen Einschränkungen die Genauigkeit der Karbidbestimmung auf diese Weise genügend gross, um sicher und vor allem schnell und mit einfachen Mitteln einen Einblick in das Kontaktinnere zu gewinnen. Es ist hierbei auch noch zu

erwarten, dass bei umfangreicheren Versuchsmaterial diese Mängel ausgeschaltet werden können.

Nach Kenntnis dieser Verhältnisse ist man also in der Lage durch Behandlung des Kontaktes zuerst mit kalter CuCl_2 -Lösung das metallisch vorliegende Eisen (s. Seite 20) in Lösung zu bringen und zu bestimmen. Nach sorgfältiger Auswaschung des Rückstandes wird letzteres heiss mit CuSO_4 -Lösung behandelt und das Karbid zersetzt und die Menge aus dem entstehenden Fe^{++} -Ionen, die titriert werden, errechnet.

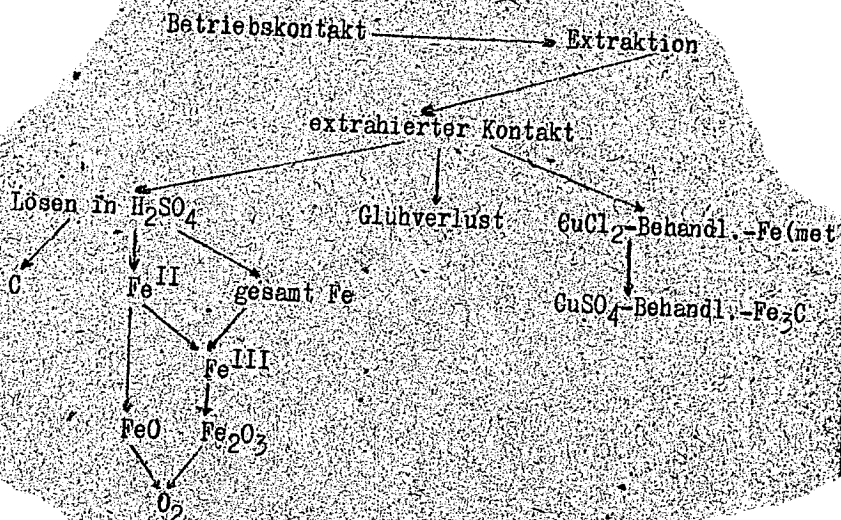
Das auf diese Weise gewonnene Bild über den Gehalt an metallischem Eisen und an Karbid wird durch die Bestimmung des Gesamteisengehaltes und des freien Kohlenstoffgehaltes sowie des Glühverlustes erweitert. Je mehr freier Kohlenstoff im Kontakt abgeschieden worden ist, desto mehr sinkt der prozentuale Eisengehalt in dem extrahierten Kontakt, da er ja gewissermassen mit Kohlenstoff verdünnt worden ist. Es hat sich hier gezeigt, dass die Verdünnung beträchtliche Ausmasse annehmen kann.

Der Vergleich zwischen Glühverlust und Menge an elementarem Kohlenstoff, letzterer bleibt beim Lösen des Kontaktes in starken Säuren als Rückstand, lässt noch weitere Folgerungen über den Zustand der vorhandenen Eisenoxyde - ob FeO oder Fe_2O_3 - zu. Je stärker der Reduktionsgrad, desto grösser ist beim Glühen die O_2 -Aufnahme, die dann einen Teil des Gewichtsverlustes durch Verbrennung des C ausgleichen oder den Verlust sogar überwiegen kann. Zur näheren Kenntnis der Oxyde kann daher noch eine Bestimmung des Gehaltes an zweiwertigem bzw. dreiwertigem Fe treten. Dadurch, dass der

Gehalt an metallischem Eisen und der Karbidgehalt bekannt ist, lässt sich dann der Gehalt an FeO und Fe_2O_3 genau ermitteln. Damit ist auch der Sauerstoffgehalt der Kontakte gegeben.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich also das folgende umfassende Analysenschema (Tabelle 3) für die quantitative chemische Analyse gebräuchter Katalysatoren:

Tabelle 3 - Analysenschema



Ergebnisse der Kontaktanalyse. (s. Tabelle 4)

Zur Untersuchung gelangte eine Anzahl von insbesondere interessierenden Katalysatoren; es konnte erwartet werden, daß wegen der charakteristischen Unterschiede in der Kontaktszusammensetzung und in der Betriebsweise auch charakteristische Analysendaten erhalten werden. Die zahlenmäßigen Analyseergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst. An Hand dieser Werte lassen sich folgende Überlegungen anstellen:

1) Vergleich zwischen Flüssig-Phasen und Gasphasenbetrieb am trägerfreien Kontakt (Normalkontakt)

Im Flüssigphasenbetrieb (I) wurde eine abnorm hohe Menge an freiem Kohlenstoff gefunden, die zwischen 33,28 und 33,68% liegt.

Die Ursachen dafür könnten in dem grossen Dispersionsgrad des Kontaktes bzw. in der erhöhten Betriebstemperatur (ca. 268°) liegen. Ob sie für die Flüssig-Phase charakteristisch und demnach unvermeidbar ist, muss die Entwicklung ergeben. Es wäre zu prüfen, ob die starke Kohlenstoffabscheidung für die Aktivität auf die Dauer von Nachteil ist. Betriebstechnisch ist das Auftreten von grösseren Mengen freien Kohlenstoffs in der Flüssigphase im Gegensatz zu der Gasphase nicht störend, es sei denn, dass hierdurch die Filtration des Kontaktschlammes beeinträchtigt würde. Der entsprechende Kontakt im Gasphasenbetrieb (II) weist in noch längerer Betriebszeit den wesentlich niedrigeren Kohlenstoffgehalt von 7,22% auf. Der Kontakt war nach 2500 Stdn. durch Extraktion regeneriert worden. Bei Versuchsbeendigung war er am Gaseintritt teilweise verstopft. Die Kontaktanalyse be-

zieht sich aber nur auf den unverstopften Teil des ausgefüllten Katalysators. Nachweislich sind in dem verstopften Teil grössere Kohlenstoffmengen vorhanden. Der Kohlenstoffwert kann aber keinesfalls im Durchschnitt des Gesamtkatalysators den wirklichen Durchschnittswert von (I) erreichen. Der Gehalt an metallischem Eisen (s. Seite 20) liegt in dem Flüssig-Phasen-Kontakt doppelt so hoch wie in dem Gas-Phasen-Kontakt, 1,75% gegenüber 0,68% bezogen auf Gesamteisen.

Deshalb liegt der Karbidgehalt bezogen auf Gesamteisen beim Flüssig-Phasenbetrieb höher als beim Gasphasenbetrieb, 12,9% gegenüber 8,16%.

Die Kontaktmasse ist im Flüssig-Phasenbetrieb weitgehender zu FeO reduziert als im Gas-Phasenbetrieb.

$\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 67,2 : 32,8$ (I) gegenüber $37,90 : 62,10$ (II). Welche Rolle das Verhältnis von $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ d. i. also der Reduktionsgrad des eingesetzten Fe_2O_3 , in katalytischer Hinsicht spielt, ist bisher unbekannt und müsste verfolgt werden.

2) Vergleich zwischen trägerfreiem Kontakt im Gas- bzw. Flüssigphasenbetrieb und Träger-Kontakt im Gasphasenbetrieb

Vergleicht man die Zusammensetzung der trägerfreien Kontakte (I) bzw. (II) mit der des Trägerkontaktes (III) unter ähnlichen Betriebsbedingungen, so lässt sich feststellen: Der Kohlenstoffgehalt von (III) ist wesentlich niedriger als der von (I) und ähnlich dem von (II), wobei einerseits die geringere Laufzeit von (III), andererseits aber der Umstand, dass es sich bei (III) um einen Durchschnitt des Gesamtkontaktes im Gegensatz zu (II) handelt, berücksichtigt werden

muss. Die Werte, die bei (II) unter zu (III) völlig gleichen Bedingungen erhalten werden würden, können aber nur wenig von den hier ermittelten abweichen.

Der Gehalt an metallischem Eisen (s. Seite 20) ist gleich dem in (I) ermittelten, 1,75% in (I) gegenüber 1,95% in (III).

Der Eisenkarbidgehalt in (III) ist niedriger als der in (II) und beträgt nur die Hälfte von dem in (I).

6,55% (III) - 8,16% (II) - 12,90% (I)

Der Reduktionsgrad des eingesetzten Fe_2O_3 ist in (III) noch grösser als bei (I).

$\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 74,50 : 25,50$ (III) gegenüber $67,20 : 32,80$ (I)

Es ergeben sich hier aber trotz geringer Abweichungen Parallelen in der Zusammensetzung im Vergleich der Kontakte (III) und (I) während die von (II) als grundsätzlich verschieden von (I) und (III) angesprochen werden kann.

3) Vergleich zwischen stark und schwach alkalisierten Normalkontakten.

Reihe (IV) zeigt einen Normalkontakt, der stärker alkalisiert wurde als (II) und, abgesehen von kürzerer Betriebszeit, gleichen Betriebsbedingungen unterlag wie (II).

Der Kohlenstoffgehalt liegt bei 12,70%, ist also höher als bei (II).

Der Gehalt an metallischem Eisen ist hier besonders niedrig gegenüber (II) trotz des ~~hohen~~ hohen Kohlenstoffgehaltes.

Der Gehalt an Eisenkarbid ist der gleiche wie bei (II) 8,12% bzw. 8,16%.

Das $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ - Verhältnis ist ebenfalls dem der Reihe (II) sehr ähnlich.

Der Kontakt war nach 300 Betriebsstunden vollkommen verbacken und geguollen. Auf Grund der Analysendaten kann aber weder der Metallgehalt, noch der Kohlenstoff- oder Karbidgehalt für diesen Effekt verantwortlich gemacht werden. Es erscheint vielmehr wahrscheinlich, dass die verstärkte Paraffinbildung den massgeblichen Einfluss ausübt (Kornsprengung) etc.)

Diese Ansicht steht auch nicht im Widerspruch zu den anderen Analysenreihen und scheint auch den experimentalen Beobachtungen zu entsprechen.

4) Vergleich zwischen stark alkalisiertem Träger- und Normalkontakt.

Vergleicht man Reihe (IV) mit Reihe (III) in denen trägerfreie bzw. trägerhaltige Katalysatoren analysiert wurden, so erkennt man die Wirkung des Trägers in einer Verminderung der abgeschiedenen Menge Kohlenstoff (8,36 gegenüber 12,70%) trotz des höheren Gehaltes an metallischem Eisen (1,95 bzw. 0,25%) ferner in der Bildung von weniger Karbid trotz längerer Betriebszeit und in einer stärkeren Reduktion des eingesetzten Fe_2O_3 zu FeO . Dabei ist hervorzuheben, dass der Kontakt der Reihe (III) trotz der bedeutend längeren Betriebszeit keinerlei Kornveränderungen aufweist im Gegensatz zu dem Kontakt der Reihe (IV) der nach 300 Betriebsstunden bereits durch Verstopfung vollkommen betriebsuntauglich war.

5) Vergleich zwischen Normaldruck und Mitteldruckbetrieb am Normalkontakt.

Der Vergleich zwischen Druck- und Normaldruckbetrieb (II) und (V) (zu beachten sind die verschiedenen Gasarten und Betriebszeiten!) zeigt, dass unter Normaldruck schnell hohe Karbidwerte erhalten werden. Es ist aus vielen Untersuchungen an Normaldruckkontakten bekannt, dass bei längeren Betriebszeiten (ca. 2000 Stunden) Karbidgehalte von 50% und mehr des vorhandenen Eisens auftreten, (s. Tabelle 1) während unter Normaldruck eine solch starke Karbidbildung bisher nicht beobachtet werden konnte.

Durch die Unterschiede in der Betriebszeit der Reihen (II) und (V) ist ein Vergleich der Kohlenstoffwerte nicht möglich.

Die Gehalte an metallischem Eisen liegen ungefähr auf gleicher Höhe in beiden Reihen.

Das Verhältnis $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ist das gleiche wie bei (II) bzw. (IV). Dieses Verhältnis scheint demnach unter Mitteldruck wie Normaldruck im Gasphasenbetrieb der Normalkontakte ein annähernd konstantes zu sein.

6) Vergleich der Formierung von Normalkontakten unter Normaldruck mit Hilfe von CO_2 -haltigem Synthesegas einerseits und CO_2 -freiem Synthesegas andererseits.

Die Analysendaten der Reihe (VI) gehören zu dem gleichen Kontakt und den gleichen Betriebsbedingungen wie die der Reihe (V) mit dem einen Unterschied, dass das Synthesegas bei (V) am Anfang, also in der Formierungsperiode, keine

Kohlensäure enthielt, während sie bei der Formierung des Kontaktes der Reihe (VI) vorhanden war (ca. 7%). Für den letzteren Fall war es eine Erfahrungstatsache, dass sich die Kontakte schlecht formieren lassen und nur geringe Kontraktionen erreichten.

Der Kohlenstoffgehalt liegt in der Reihe (VI) um ca. 50% höher als in (V).

Besonders auffallend ist der enorm hohe Gehalt an metallischem Eisen in der Reihe (VI) mit 7,60% des Gesamteisengehaltes. Der Wert wird noch gestützt durch die Glühverlustbestimmung, die in diesem Falle eine Gewichtszunahme des Kontaktes durch Glühen brachte und zwar trotz Verbrennung des Kohlenstoffs, dies kann nur durch die erhöhte Sauerstoffaufnahme des metallischen Eisens erklärt werden.

Die Karbidwerte liegen trotz der verschiedenen Werte für metallisches Eisen bei (V) und (VI) praktisch gleich hoch.

Das $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis ist gegenüber (V) verändert, es ist grösser, erreicht aber nicht das Verhältnis von Reihe (I) oder (III), es ist daher ebenfalls als anormal anzusehen.

7) Der Einfluss der Betriebsdauer auf die Kontaktzusammensetzung.

Der Einfluss der Betriebszeit auf die Zusammensetzung der Kontakte ist insofern interessant, als man daraus vielleicht z.B. auf besondere Ermüdungsursachen schliessen könnte. Ist der Kontakt einmal formiert, d.h. hat er seinen aktivsten Zustand erreicht, so müssten, wenn Ermüdungserscheinungen

in einer Änderung der Kontaktzusammensetzung beruhen, diese festgestellt werden können.

Der Vergleich der Analysenreihen (II), (IV) und (V), der sich auf ein und denselben trägerfreien unter Normaldruck bzw. einem erhöhten Druck in der Gasphase betriebenen Katalysator bezieht, lässt deutlich erkennen, dass z.B. das $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Verhältnis trotz verschiedener Betriebszeiten gleicher Grössenordnung ist.

Dasselbe ist im Vergleich der Reihen (II) und (IV) bezüglich der Karbidbildung der Fall. Unter Druck scheint demnach ein Karbidgleichgewicht zu bestehen, d.h. der Karbidwert steigt nicht, wie unter Normaldruck, bis zu sehr hohen Werten an. Hierin ist auch wahrscheinlich der Grund zu suchen, weshalb unter Normaldruck keine genügende Aktivität erreicht werden kann. Die Hydrierungsreaktion des Karbids, also das Überführen des aus Eisen bzw. Eisenoxyd und Co gebildeten Karbidkohlenstoffs in CH_4 scheint druckabhängig zu sein, und erst unter dem angewandten Druck so schnell wie die Karbidbildungsreaktion zu verlaufen. Welches Karbid für die Umwandlung des CO-Kohlenstoffs in CH_4 -Kohlenstoff gebildet wird, ist dabei vorläufig noch belanglos. Unter Normaldruck dagegen wird mehr Karbid gebildet als wieder durch Hydrierung zerstört wird. Es tritt daher eine Anreicherung an Karbid ein und dementsprechend ist die Möglichkeit der Temperung des Karbids zu katalytisch inaktivem, nicht mehr hydrierbarem Karbid gegeben. Hier liess sich vielleicht noch durch geeignete Untersuchungen der geeignetste Synthesedruck analytisch

ermitteln bzw. sicherstellen.

Die Kohlenstoffabscheidung scheint bei Vorliegen einer Ursache dazu (hohe Temperaturen, hoher Metallgehalt, durch die Art der Formierung oder der sonstigen Betriebsweise) zeitabhängig zu sein. Je grösser die Betriebszeit, desto mehr Kohlenstoff hat sich abgeschieden. Die Bildung metallischen Eisens scheint mengenmässig gesehen nicht so sehr zeitabhängig als auf besondere Ursachen, wie Gaszusammensetzung und Betriebsweise zurückzuführen zu sein.

Im Verlauf der Untersuchungen hat sich noch ein besonders interessanter Ausblick auf die Möglichkeit der Zerlegung des gebildeten Karbids in zwei chemisch verschiedene reaktionsfähige Teile ergeben. Es wird hier im weiteren verfolgt, ob sich diese verschiedenen Formen des Karbids mit verschiedenen Aktivitäten gleichsetzen lassen und ob eventuell die bisher nur vermutete Anwesenheit anderer Eisenkarbide als Fe_3C z.B. Fe_2C sich bestätigen lässt. In diesem Zusammenhang muss die Bedeutung die den gefundenen Werten für metallisches Eisen beizumessen ist, vorläufig noch eine Einschränkung erfahren.

Sicher ist, dass die Gehalte an metallischem Eisen nicht höher liegen, als gefunden. Sie können nach dem eben angeführten aber niedriger liegen oder auch garnicht vorhanden sein, denn es war festgestellt worden, dass reines Eisenkarbid von kalter Kupferchloridlösung nicht zersetzt wird. Diese Präparate enthalten aber ihrer Entstehung gemäss (aus gekohlten Stählen) nur stabil kristallisiertes Eisenkarbid. In der Kohlenwasserstoffsynthese kann aber, und die vorhin angedeuteten Verhältnisse weisen darauf,

hin, noch ein sogenanntes amorphes und sehr wahrscheinlich labiles, leicht zersetzliches Eisenkarbid entstehen, das mit kalter Kupferchloridlösung doch schon reagiert, oder es entstehen bisher noch unbekannte nicht isolierte höhere Karbide, die mit der Lösung ebenfalls zum Unterschied des bekannten Karbids reagieren können. Hierdurch könnte der, wenn auch geringe metallische Eisengehalt teilweise oder ganz vorgetauscht werden, während in Wirklichkeit die in Lösung gegangene Menge Eisen einem der eben beschriebenen Karbide zuzuordnen ist.

Der Vollständigkeit wegen sei noch darauf hingewiesen, dass nach Abschluss der vorliegenden Untersuchungen für die Eignung der Verwendung von CuSO_4 als Zersetzungsmittel für Fe_3C zufällig in einer Literaturstelle noch eine Stütze gefunden werden konnte. O. Keunen hat eine Bestimmungsmethode für Fe_3C in Stahl (Zeitschrift für anorg. -Chemie, Band 136 (1934) Seite 76/77) entwickelt, in der er ebenfalls von dem Zersetzungsvermögen des CuSO_4 auf Fe_3C Gebrauch macht. Nach seiner Methode scheidet sich dabei quantitativ der Karbidkohlenstoff als elementarer Kohlenstoff ab und kann dann bestimmt und daraus der Karbidgehalt berechnet werden. Über die Form in die das karbidische Eisen bei dieser Zersetzung übergeht, ist aber nichts angegeben.

C. Zusammenfassung

Zusammenfassend kann noch einmal hervorgehoben werden:

- 1.) Es wurde eine neuartige und einfache Fe_3C -Analyse-methode gefunden.
- 2.) Es wurde ein geeignetes Analysenschema zur Bestimmung von metallischem Eisen, Eisenkarbid, FeO und Fe_2O_3

nebeneinander entwickelt. Dadurch gelang es, eine vollständige chemische Analyse getrauchter Eisenkatalysatoren der Kohlenwasserstoffsynthese mit einfachen Mitteln in kürzester Zeit durchzuführen.

3.) Die Anwendung der Methode brachte erstmalig einen ~~un~~umfassenden Einblick in die chemische Zusammensetzung von Eisenkatalysatoren während der Synthese.

An besonders ausgewählten Katalysatoren konnten interessante und nützliche Erkenntnisse über die Wirkung verschiedener Ausgangszusammensetzungen der Katalysatoren (Träger, Alkalisierung etc.) gewonnen und der Einfluss verschiedener Betriebsweise verfolgt werden, so dass die Aussicht besteht, mit Hilfe der Analyse technische Fragen zu entscheiden und für vorhandene Probleme neue Wege zur Lösung aufzufinden.

In dieser Hinsicht sind folgende Probleme zu erwähnen:

- a) Formierung mit oder ohne Kohlensäure oder durch Wasserstoffreduktion
- b) Einfluss der Betriebstemperatur: Ist es vom Standpunkt der Katalysatoraktivität, und -lebensdauer und seiner mechanischen Eigenschaften erforderlich, bei niedriger Temperatur arbeitende Katalysatoren zu entwickeln?
- c) sind Trägerkatalysatoren den trägerfreien vorzuziehen?
- d) die Ursachen der Verstopfung, Kohlenstoffabscheidung etc.
- e) der geeignetste Synthesedruck
- f) Formierungsbedingungen: Es erscheint aussichtsreich durch die Unterschiede in der Analyse der verschieden formierten Katalysatoren einschliesslich durch Wasserstoff reduzierter für die geeignetsten Formierungsbedingungen greifbare Unterlagen in die Hand zu bekommen

4.) Aus den Untersuchungen geht hervor, und damit ist die Frage die den Anlass zu der vorstehenden Untersuchung gegeben hat, nach einer Seite beantwortet, dass metallisches Eisen, wenn überhaupt, nur in geringen Mengen während der Synthese auftritt und nicht die alleinige bzw. direkte Ursache der Kohlenstoffabscheidung und Quellung und damit der Verstopfung der Kontaktföfen darstellt. Wäre das Untersuchungsergebnis ein Gegenteiliges, bestände keine Aussicht, die Erscheinung zu verhindern, da es sich in diesem Falle um einen chemischen Gleichgewichtszustand handeln müsste, der zwangsläufig ist.

Damit ist also durchaus theoretisch die Möglichkeit gegeben, - Die Erfahrung hat es inzwischen bewiesen - , dass sich Kohlenstoffabscheidung und Quellen bzw. Verstopfungserscheinungen an den Kontakten vermeiden lassen.

Im Hinblick auf parallel laufende zum grössten Teil physikalische Untersuchungen von Herrn Dozent Dr. Juza, Heidelberg, kann gesagt werden, dass die Schlussfolgerungen, die in katalytischer Hinsicht gezogen werden können, vornehmlich also bezüglich der Rolle des Eisenkarbids vollkommen gleichartig sind und eine wesentliche gegenseitige Stütze für die Ergebnisse bilden. Darüber hinaus konnte hier durch die rein chemisch-analytische Behandlung eine exaktere Fassung der mengenmässigen Zusammensetzung, also des inneren Baues der Katalysatoren erreicht werden.

Es erscheint daher erforderlich und aussichtsreich, in Richtung der angeschnittenen Probleme die Untersuchungen fortzusetzen.