

## 34. Neues über die Eignung von Kobaltkatalysatoren für die Benzinsynthese.

Von Franz Fischer und Herbert Koch. Brennstoff-Chem. 13, 61 (1932)

### I. Einleitung.

In einer vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß sich auch mit Nickel als Grundmetall hochaktive Kontakte für die Benzinsynthese herstellen lassen, wenn das Nickel in Gegenwart eines Aktivators bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kieselgur als Carbonat gefällt wird. Solche Kontakte liefern bei gleichen Gasströmungsgeschwindigkeiten höhere Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen als die früher beschriebenen besten Kobalt-Katalysatoren. Diese enthielten Zusätze von Kupfer- und Thoriumoxyd und wurden durch Erhitzen der Nitrats, gegebenenfalls auf Trägern der verschiedensten Art als Oxydgemische gewonnen. Eine besondere Reduktion mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur war bei ihnen, im Gegensatz zu den Nickelkontakten, nicht erforderlich, vielmehr wurden sie durch unmittelbare Behandlung mit dem Synthesegas auf ihre höchste Wirksamkeit gebracht. Die beste mit ihnen erzielte Ausbeute betrug bei einmaligem Überleiten mit 4 l/Stde. Strömungsgeschwindigkeit auf die Hälfte konnte die Ausbeute bis zu 130 ccm gesteigert werden.

Eine weitere Verbesserung des Verflüssigungsgrades, also des in Benzin und Öl umgewandelten Anteils des Gesamtkohlenoxyds, war zu erwarten, wenn es gelang, die Aktivität der der Kontakte noch weiter zu steigern.

Durch die Versuche mit Nickel als Katalysator war der große Einfluß der Herstellungsbedingungen auf die Aktivität in besonders deutlicher Weise nachgewiesen worden, und so wandten wir in der Folge auch beim Kobalt neben der Auswahl der Aktivatoren in erhöhtem Maße der Art der Herstellung unsere Aufmerksamkeit

---

<sup>1)</sup> Franz Fischer und K. Meyer, Über die Verwendbarkeit von Nickelkatalysatoren für die Benzinsynthese. Brennstoff-Chm. 12, 225/32 (1931). S. 534 ds. Bd.

zu; denn wenn auch durch die neu aufgefundene Eignung des Nickelkatalysators für die Benzinsynthese die Verwendung des Kobalts wegen des höheren Preises für den Großbetrieb weniger in Frage kommt, so ist es doch rein theoretisch von großem Interesse, wie weit sich überhaupt die Aktivität und damit die Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen bei Kobaltkontakten steigern lassen.

## II. Literatur.

Die Brauchbarkeit von Kobalt als Basis für Katalysatoren bei der Benzinsynthese wurde schon in der ersten Veröffentlichung von Franz Fischer und Tropsch<sup>1)</sup> beschrieben. In Anlehnung an die dort gemachten Angaben sind von den verschiedensten Autoren, die sich mit der Nacharbeitung der Versuche beschäftigt haben und deren Arbeiten an früherer Stelle<sup>2)</sup> chronologisch geordnet aufgeführt wurden, zahlreiche Versuche mit Kobaltkatalysatoren angestellt worden. Jedoch finden sich in diesen Arbeiten keine Angaben, die hinsichtlich der erzielten Ausbeuten, der Aktivität und Haltbarkeit der Kontakte einen Fortschritt erkennen ließen, und man wird sie als Bestätigung der schon früher bekanneten Ergebnisse ansehen dürfen. Schon der Umstand, daß in den meisten Fällen die Synthese bei Temperaturen zwischen 250° und 300° durchgeführt wurde, schließt nach unseren Erfahrungen eine günstige, d. h. Vorwiegend flüssige Kohlenwasserstoffe liefernde Arbeitsweise von Kobaltkatalysatoren aus. Als Optimum kann vielmehr das Temperaturintervall zwischen 190° und 210° bezeichnet werden, wobei natürlich nur hochaktive Kontakte schon eine quantitative Aufarbeitung bewirken können. Weiterhin wird man bei allen den Versuchen mit der Beurteilung der Aktivität einzelner Kontakte vorsichtig sein müssen, die nur auf einige Stunden ausgedehnt wurden, da den geringen umgesetzten Gasmengen nur kleine Mengen an Reaktionsprodukten entsprechen. Andererseits finden sich in den Arbeiten anderer Autoren Angaben über Einzelheiten der Synthese, die entweder nicht in der gemachten Verallgemeinerung gültig sind oder aber in direktem Widerspruch zu unseren eigenen Beobachtungen stehen. So stellen z. B. E. Berl und K. Jüngling<sup>3)</sup> in ihrer Untersuchung fest, daß mit einem Eisenkatalysator höhersiedende Kohlenwasserstoffe als mit einem Kobaltkatalysator erhalten werden und daß um so mehr hochsiedende Körper entstehen, je höher die Versuchstemperatur ist. Letztere Angabe ist auch schon früher von Smith, Hawk und Reynolds<sup>4)</sup> gemacht worden. Unsere eigenen Versuche

---

<sup>1)</sup> Franz Fischer und H. Tropsch, Die Erdölsynthese bei gewöhnlichem Druck aus den Vergasungsprodukten der Kohle. Brennstoff-Chem. 7,97/104 (1926).

<sup>2)</sup> Franz Fischer, Über die Entwicklung unserer Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck. Brennstoff-Chem. 11, 489/500 (1930). S.501 ds. Bd.

<sup>3)</sup> E. Berl und K. Jüngling, Über die Synthese höherer Kohlenwasserstoffe aus Wassergas bei Atmosphärendruck. Ztschr. Angew. Chem. 43, 435/40 (1930).

<sup>4)</sup> D. F. Smith, C. O. Hawk und D. A. Reynolds, Synthese höherer Kohlenwasserstoffe aus Wassergas II. Ind. Engin. Chem. 20, 1341 (1928).

lassen keinen Zweifel darüber, daß das genaue Gegenteil der Fall ist. Während mit einem Kobaltkatalysator bei der für ihn günstigen Temperatur von ca. 200° 60 % und mehr des Kohlenoxyds in Benzin und Öl (im Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 2) umgewandelt werden, liefert derselbe Kontakt bei 225° nur noch Benzin und bei 250° fast nur noch gasförmige Kohlenwasserstoffe. Weiterhin bringt schon die Tatsache, daß für den Eisenkatalysator eine wesentlich höhere Arbeitstemperatur als für den Kobaltkontakt eingehalten werden muß, nämlich 235° statt 200°, zwangsläufig eine Verschiebung des Verhältnisses Benzin: Öl zugunsten des Benzins mit sich. Schon an früherer Stelle wurde von H. Tropsch<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß mit steigenden Temperaturen die Neigung zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe abnimmt.

### III. Herstellung aktiver Kobaltkatalysatoren durch Fällung auf Kieselgur als Träger.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, mußte eine Verbesserung des Verflüssigungsgrades durch eine Erhöhung der Aktivität der Katalysatoren angestrebt werden. Für diesen Zweck kam in erster Linie eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche in Frage, die durch Verwendung eines fein verteilten Trägers sowie durch eine möglichst große Auflockerung des Gemisches von Metall und Aktivator zu erwarten war. Als Träger erwies sich in Übereinstimmung mit den Versuchen über Nickelkontakte Kieselgur als besonders geeignet. In den meisten Versuchen wurde die früher beschriebene Kieselgursorte mit einem Schüttgewicht von etwa 0,1 nach einer Reinigung mit Salzsäure und Salpetersäure verwendet. Im weiteren Verlauf dieser Untersuchung wurde festgestellt, daß sich eine durch Windsichtung gewonnene Kieselgursorte ohne die etwas umständliche Reinigung mit gleich gutem Erfolg verwenden läßt.

Die Ausbildung einer aktiven Oberfläche war bisher durch die Zersetzung der Nitrats bewirkt worden, wobei die Anwendung eines Trägers durch die praktischen Verhältnisse bedingt war. Es war nun zu erwarten, daß sich durch Fällung eine noch bessere Auflockerung erzielen lassen würde, wenn auch dadurch eine so erhebliche Leistungssteigerung, wie sie beim Nickel gefunden wurde, nicht in Frage kam. Die ersten Versuche in dieser Richtung ließen erkennen, daß das Fällungsmittel einen großen Einfluß auf die Wirksamkeit des Kontaktes hat. Es wurde von Anfang an eine Ausfällung in

---

<sup>1)</sup> H. Tropsch, Die Gleichgewichtsbedingungen bei der Bildung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen aus Wassergas. Brennstoff-Chem. 8, 376 (1927).

Form der Carbonate gewählt, die sich beim Nickel besonders günstig erwiesen hatte, so daß also in erster Linie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Ammoniumcarbonat als Fällungsmittel in Frange kamen. Ihr verschiedener Einfluß ist offenbar weniger durch das Kobalt selbst bestimmt, das bei allen Kontakten in gleicher Menge angewendet wird, als vielmehr durch die Aktivorten, von denen insbesondere die Oxyde des Thoriums und Mangans zu nennen sind.

Es sei an dieser Stelle vorweg genommen, daß als beste und unter sich gleichwertige Kontaktmischungen gefunden wurden Kobalt + 18 % Thoriumoxyd auf Kieselgur gefällt mit Kaliumcarbonat und Kobalt + 15 % Mangan auf Kieselgur gefällt mit Natriumcarbonat.

Die Herstellung der Kontakte erfolgte hier wie in den meisten übrigen Fällen in der Weise, daß die Lösung der Nitrats des Kobalts und Thoriums bzw. Mangans mit gereinigter Kieselgur versetzt und dann mit der Lösung, der äquivalenten Menge kalium- bzw. Natriumcarbonat in der Kälte gefällt wurde. Es wurde eben bis zum Sieden erhitzt, auf einer Porzellannutsche abgesaugt und mit heißem Wasser mehrere Male ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 110° wurde fein gepulvert und eine 4 g Kobalt entsprechende Kontaktmenge eingefüllt.

Bezüglich der für die Durchführung der Versuche verwendeten Apparatur kann auf die früheren Angaben verwiesen werden. Das Ausgangsgas, durch Mischen von Wassergas und Kokereispaltgas hergestellt, enthielt 26—28 % CO und 55—58 % H<sub>2</sub> neben 3—4 % CO<sub>2</sub>, 6—7 % CH<sub>4</sub> und 7—8 % N<sub>2</sub>. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug bei allen Versuchen 4 l/Stde. Zur Überwachung des Reaktionsverlaufes wurde die Volumkontraktion gemessen und gegebenenfalls die Endgaszusammensetzung durch Gasanalyse ermittelt. Daneben wurde der in Benzin und Öl umgesetzte Anteil des Kohlenoxyds laufend in bekannter Weise bestimmt.

Für die Inbetriebnahme des Kontaktes war es entscheidend, ob die Mischung einen Zusatz von Kupfer enthielt oder nicht, da nur im letzten Fall bei erhöhter Temperatur mit Wasserstoff reduziert wurde.

### Wirkung eines Kupferzusatzes bei Kobaltkontakten.

Wie aus den früheren Angaben hervorgeht, ist es bei den durch Erhitzen der Nitrats gewonnenen Kobaltkontakten, die ohne Ausnahme einen Zusatz an Kupfer enthalten, nicht zweckmäßig, vor ihrer Benutzung erst mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur zu reduzieren. Vielmehr kann das Oxydgemisch direkt mit dem zur Synthese bestimmten Gas bei derselben Temperatur reduziert werden, bei der die Synthese stattfinden soll. Bei kupferfreien Mischungen ist ein solches Verfahren dagegen nicht möglich, so daß

die Wirkung des Kupfers in erster Linie darin bestehen dürfte, daß es die Reduktionstemperatur der Oxyde wesentlich erniedrigt. Die Frage, ob ihm darüber hinaus ein für die eigentliche Benzinsynthese günstiger, also aktivierender Einfluß zukommt, muß nach unseren jetzigen Erfahrungen verneint werden. Folgende Versuche lassen die Zusammenhänge zwischen Reduktionstemperatur und Kupfergehalt deutlich erkennen und führen zu dem Ergebnis, daß eine mit kupferhaltigen Kobaltkontakten vorgenommene Reduktion oder Regenerierung im Wasserstoffstrom bei Temperaturen von  $350^{\circ}$  und darüber notwendigerweise zu einer Herabsetzung oder gänzlichen Vernichtung der Wirksamkeit führen muß:

Ein auf Kieselgur durch Zersetzen der Nitrate hergestellter Kontakt von der Zusammensetzung 9 CU, 1 CU, 2 Th und 0,25 Ce wurde in einer ersten Probe direkt mit Mischgas bei  $200^{\circ}$  beschickt und zeigte nach 16 Stdn. eine Kontraktion von 51 %. Nach einer anschließenden Oxydation mit Luft während 4 Stdn. wurde wieder Mischgas übergeleitet, worauf die Kontraktion schon nach 10 Stdn. wieder 60 % betrug. Eine zweite Probe desselben Kontaktes wurde zunächst 4 Stdn. mit Wasserstoff bei  $350^{\circ}$  reduziert und nach Senkung der Temperatur auf  $200^{\circ}$  mit Mischgas in Betrieb genommen. Durch diese Behandlung war die an sich hochaktive Mischung fast inaktiv geworden, die nach 18 Stdn. gemessene Kontraktion war nur 3,8 %, nach 72 Stdn. 3,1 %.

Umgekehrt war mit einem gefällten Kobalt-Thorium-Kontakt ohne vorherige Reduktion mit Wasserstoff beim direkten Überleiten von Mischgas bei  $200^{\circ}$  keinerlei Umsetzung zu erzielen. Wurde daraufhin nachträglich mit Wasserstoff bei  $350^{\circ}$  4 Stdn. reduziert, so konnte nach Senkung der Temperatur auf  $200^{\circ}$  und Umstellung auf Mischgas schon nach wenigen Minuten eine Kontraktion von 56 % gemessen werden. Eine zur Regenerierung vorgenommene Oxydation der kupferfreien Kontakte macht vor Wiederinbetriebnahme eine erneute Reduktion mit Wasserstoff erforderlich. Zwischen durch Fällung und durch Zersetzen der Nitrate hergestellten Kontakten besteht hinsichtlich der Wirkung eines Kupferzusatzes kein Unterschied; denn auch bei gefällten Kontakten wird die vorherige Reduktion mit Wasserstoff bei  $350^{\circ}$  durch einen Kupfergehalt nicht nur überflüssig, sondern sie bewirkt sogar eine teilweise oder vollkommene Inaktivierung des Katalysators. Ein hierher gehöriger Versuch, bei dem zugleich das Optimum des Kupferzusatzes untersucht wurde, findet sich an späterer Stelle.

Eine Erklärung dieser Beobachtungen mag vielleicht darin zu suchen sein, daß das Kupfer bei den verhältnismäßig niedrigen Temperaturen der Synthese um  $200^{\circ}$  lediglich die Reduktion des

Kontaktes ermöglicht, ohne sich mit dem Kobalt in beträchtlichem Umfange zu legieren, während bei 350° dieser Vorgang sich schon mit merklicher Geschwindigkeit vollzieht und einen großen Teil des Kobalts durch Mischkristallbildung für die katalytische Wirksamkeit unbrauchbar macht.

### Einfluß der verschiedenen Fällungsmittel.

Unter Berücksichtigung der früheren Erfahrungen über die günstige Wirkung des Thoriumoxyds auf den Kobaltkatalysator wurden zunächst in Analogie zu den Nickelkontakten Mischungen von Kobalt + 18 % Thoriumoxyd durch Fällung mit Natriumcarbonat hergestellt.

Wie aus Tafel 1 (Nr. 2 u. 3) hervorgeht, zeigten so gewonnene Kontakte gegenüber den früheren durch Zersetzen der Nitrats hergestellten kupferhaltigen (Nr. 1) keine Vorzüge, die Ausbeuten lagen vielmehr trotz der um 10—15° höheren Temperaturen erheblich unter den bisher erzielten. Da die Vermutung nahe lag, daß das vom Fällungsmittel herrührende Alkali einen schädigenden Einfluß auf das Kobalt ausüben konnte, wurde die Soda durch Ammoniumcarbonat ersetzt. Wirklich ließen sich mit diesem alkalifreien Katalysator (Nr. 4) beim einmaligen Überleiten unter fast vollständigem Kohlenoxydverbrauch 121 ccm Öl + Benzin je cbm Mischgas gewinnen. Dies entsprach einer Steigerung von 20 % im Vergleich zu den bisher erzielten Höchstaubeuten an Kobaltkontakten. Die Reproduktion der mit Ammoniumcarbonat gefällten hochaktiven Kobalt-Thorium-Mischung machte allerdings hin und wieder Schwierigkeiten, was auf die Löslichkeit der ausgefällten Carbonate im Überschuß des Fällungsmittels beim Erhitzen der Lösungen zurückzuführen sein dürfte. Die Filtrate enthielten such bei Anwendung der äquivalenten Menge Ammoniumcarbonat immer noch Kobalt und Thorium, und es wurde noch ein zweites Mal mit kleinen Mengen nachgefällt. Die Verwendung der früher als wirksam erprobten Mischung 9 CO, 1 Cu, 2 Th, 0,25 Ce, die aus den Nitraten durch Zersetzen hergestellt die besten Ausbeuten ergeben hatte, erwies sich bei Übergang zur Fällung (Nr. 5) als wenig geeignet. Insbesondere nach der Reduktion mit Wasserstoff bei 350° trat die schon oben geschilderte schädliche Wirkung des Kupfers in Erscheinung. Wie aus Versuch 6 hervorgeht und zu verschiedenen Malen festgestellt wurde, vermindert ein teilweiser Ersatz des Kobalts durch Eisen die Aktivität des Kontaktes nicht nur um einen entsprechenden Anteil, vielmehr wird die Mischung vollständig inaktiv. Die Verwendung von Kieselgur als Trägersubstanz ist bei Herstellung der Kontakte durch Fällung unbedingt erforderlich, wie Versuch 7 zeigt. Ohne Kieselgur wird nur ein ganz geringer Umsatz erzielt. Andererseits läßt sich bei den kupferfreien Kontakten Kobalt + 18 % Thoriumoxyd die Ausfällung nicht durch Erhitzen der Nitrats ersetzun. Ein hierher gehöriger Versuch Nr. 8 läßt erkennen, daß auch nach vorheriger Reduktion mit Wasserstoff bei 350° die Aktivität des Kontaktes praktisch gleich Null ist.

Tafel  
Vergleichsversuche mit Kobalt-

Nr.	Kontaktzusammensetzung	Zusatz von Kieselgur	Art der Herstellung
1	9 Co, 1 Cu, 2 Th, 0,25 Ce	ja	Erhitzen der Nitrate
2	Co + 18 % ThO <sub>2</sub>	ja	Fällung mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
3	Co + 18 % ThO <sub>2</sub>	ja	Fällung mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
4	Co + 18 % ThO <sub>2</sub>	ja	Fällung mit (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
5	9 Co, 1 Cu, 2 Th, 0,25 Ce	ja	Fällung mit (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
6	½ Co, ½ Fe, 18 % ThO <sub>2</sub>	ja	Fällung mit (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
7	Co + 18 % ThO <sub>2</sub>	nein	Fällung mit (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
8	Co + 18 % ThO <sub>2</sub>	ja	Erhitzen der Nitrate
9	Co + 18 % ThO <sub>2</sub>	ja	Fällung mit K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
10	Co	ja	Fällung mit K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Eine erhebliche Steigerung der Ausbeuten an flüssigen Produkten auf 142 ccm/cbm Mischgas bei 93 %igem Umsatz des Kohlenoxyds und einem Verflüssigungsgrad von 71 wurde durch den Übergang zu Kaliumcarbonat als Fällungsmittel erzielt (Versuch Nr. 9). Mit der Herstellung eines außerordentlich aktiven Kontaktes bei Verwendung von Kaliumcarbonat war die frühere Vermutung einer generellen Alkaliempfindlichkeit der Kobaltkontakte hinfällig geworden und die ungünstige Wirkung auf Kobalt-Thorium-Kontakte scheint nur dem Natrium zuzukommen. Bei Verwendung von Kaliumcarbonat gelingt die Reproduktion der aktiven Kontakte mit Leichtigkeit, ohne daß z. B. Das Auswaschen bei der Herstellung besondere Genauigkeit erfordert. Wie groß die aktivierende Wirkung des Thoriums in dieem Falle ist, zeigt ein Vergleich mit dem unter sonst gleichen Bedingungen hergestellten thoriumfreien Katalysator (Versuch Nr. 10). Die erforderliche Betriebstemperatur liegt hier 15° höher und die überhaupt erzielte Höchstausbeute beträgt nur ein Drittel von dem, was sich durch Aktivierung mit Thorium gewinnen läßt.

Mit der Auffindung dieses leicht reproduzierbaren hochaktiven Co + 18% ThO<sub>2</sub>-Kontaktes konnten die Untersuchungen über das bestgeeignete Fällungsmittel für Kobalt-Thorium-Kontakte als

1.  
kontakten verschiedener Herstellung.

Reduktions- temperatur  °C	Betriebs- temperatur  °C	Betriebs- stunden	Aktivität in % Kontraktion	ccm/cbm Mischgas				CO-Verbrauch		
				Wasser	Öl	Benzin	Öl + Benzin	% des angew.	für Bildung Von K.W.St.	
									% flüssig	% gas- förmig
200	200	39	60	140	29	62	91	—	—	—
350	215	131	28	68	9	36	45	—	—	—
350	210	109	40	102	15,5	46	61,5	—	—	—
350	200	36	66	167	69	52	121	98	56	44
350	200	104	25,5	57	5	31	36	31	53	47
350	200	12	1	—	—	—	—	—	—	—
350	205	57	12	26	3	11,5	14,5	—	—	—
350	200	72	3	6	0,5	—	—	—	—	—
350	195	160	69	178	80	62	142	93	71	29
350	210	138	44,5	105	2,5	45	47,5	—	—	—

Abgeschlossen betrachtet werden. Es wurde jetzt der Einfluß des Thoriumgehaltes, der Kieselgurmenge und der Reduktionsbedingungen näher untersucht.

### Einfluß des Thoriumgehaltes.

Die in Tafel 2 auszugsweise wiedergegebenen Zahlen, die mit vier Kontakten von ansteigendem Thoriumgehalt erhalten wurden, lassen erkennen, daß das Optimum bei 18 % Thoriumoxyd liegt und insbesondere eine Erhöhung sehr ungünstig wirkt. Der Kontakt mit 48 % Thoriumoxyd ist überhaupt zu keinerlei Umsetzung mehr fähig, selbst bei 250° ist die Volumkontraktion gleich null. Aber auch schon 24 % Thoriumoxyd lassen von einer aktivierenden Wirkung nichts mehr erkennen, die Ausbeuten liegen sogar unter den mit Kobalt die starke Paraffinbildung schon in den ersten 100 Betriebsstunden, die bald zu einer Verstopfung des Vorstoßes führte. Eine Verringerung des Thoriumgehaltes unter 18 % bringt ein allerdings nur unbedeutendes Abfallen der Ausbeuten mit sich.

Im Durchschnitt war die Ausbeute an flüssigen Produkten während dieses sehr lange ausgedehnten Versuches für den Kontakt Kobalt + 12 % Thoriumoxyd um 5 % kleiner als für den Kontakt Kobalt + 18 % Thoriumoxyd.

Tafel 2.  
Einfluß der Thoriummenge.

Kontakt	Temperatur °C	Betriebs- stunden	Kontakt %	ccm/cbm Mischgas			CO-Verbrauch		
				Öl	Benzin	Öl + Benzin	% des angew.	Für bildung von K.W.St.	
								% flüssig	% gasförmig
CO + 12% ThO <sub>2</sub>	185	64	55	69,5	33	102,5	71	67	33
	190	90	65	85,5	42	127,5	85	70	30
	195	570	62,5	77	53	130			
CO + 12% ThO <sub>2</sub>	185	64	58,5	80	35,5	115,5	75	72	28
	190	90	68	92	45,5	137,5	89	72	28
	195	570	63	80,5	58	138,5			
CO + 12% ThO <sub>2</sub>	185	64	16	7,5	9,5	17			
	190	90	22,5	13,5	12	25,5			
	195	570	16,5	10	13,5	23,5			
CO + 12% ThO <sub>2</sub>	185	64	0,0	0	0	0			
	190	90	0,0	0	0	0			

Einfluß der kieselgurmenge.

Das Verhältnis von Kobalt zu Kieselgur war in den bisherigen Versuchen wie 1 : 1 gewählt worden, so daß in das Kontaktrohr 4 g Grundmetall auf 4 g gereinigte Kieselgur eingefüllt wurden. In einer neuen Versuchsreihe verlierten wir die Menge Trägersubstanz bei gleichbleibender Kobaltmenge, und zwar betrug das Verhältnis Metall zu Kieselgur 5 : 1, 2 : 1 und 2 : 3. Daneben wurde zum Vergleich ein Kontakt mit gleichen Mengen Metall und Träger untersucht. Wie die in Tafel 3 gegebene Übersicht erkennen läßt, bewirkt eine Verminderung der Trägermenge auf 1/5 eine deutliche Herabsetzung der Aktivität, während die Unterschiede im übrigen nicht sehr ausgeprägt sind. Wenn man nicht allein die einmal erzielten Höchstausbeuten, sondern auch die Haltbarkeit der Kontakte während lang ausgedehnter Betriebsperioden ins Auge faßt, wird man die Kontakte mit einem Metall-Träger-Verhältnis 1 : 1 und 2 : 3 als ziemlich gleichwertig bezeichnen können, dagegen aus der Verringerung der Kieselgurmenge auf die Hälfte das schnellere Nachlassen des Kontaktes Nr. 2 erklären können.

Beachtung verdient die mit dem Kontakt 4 g Kobalt und 0,72 g Thoriumoxyd auf 6 g Kieselgur erzielte Menge von 153 ccm flüssigen Produkten je cbm, womit 71 % der bei vollständigem Kohlenoxydverbrauch erzielbaren Ausbeute erreicht worden sind.

Eine Voraussetzung für diese neuerliche Steigerung der Ausbeute war die Senkung der Reaktionstemperatur um annähernd 15° unter die bisher übliche von 200—205°, wodurch die Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe auf ein Minimum zurückgedrängt wurde. Die Verschiebung in der Richtung niedrigsiedende → höher

Tafel 3.  
Einfluß der Kieselgurmenge.

Kontakt: Co + 18 % ThO<sub>2</sub> (mit K<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> gefällt.)

Nr.	Metall zu Kieselgur	Betriebs-temperatur C°	Betriebs-stunden	Kontr. %	Ccm/cbm Mischgas			CO - Verbrauch		
					Öl	Benzin	Öl + Benzin	% des angew.	für Bildung von K.W.St.	
									% flüssig	% gas-förmig
1	5 : 1	180	88	41,5	56	23,5	79,5	60	62	38
		190	214	51,5	59,5	39,5	99			
		200	455	50,5	47,5	45,5	93	67	65	35
		200	904	32	21	29	50			
		180	46	61	86	32	118	83	66	34
		190	214	69	91,5	47	138,5			
		200	455	64,5	66	55	121	89	63	37
		200	904	50,5	43	46	89			
		180	46	53,5	63,5	27,5	91	73	58	42
		190	214	68,5	97	47	144			
		200	455	66	57,5	61	118,5	89	62	38
		200	904	53	52	51,5	103,5			
		180	46	54,5	79,5	34	113,5	75	70	30
		190	214	68,5	100	53	153			
		200	455	65,5	67	59	126	89	66	34
		200	200	53,5	53	53	46,5	99,5		

siedende Produkte ist an dem starken Anwachsen der sich freiwillig abscheidenden Ölfraktion zu erkennen. Das Verhältnis Benzin zu Öl erreicht bei diesen Versuchen den Wert 1 : 2 gegenüber früher 2 : 1 bis höchstens 1 : 1. Diese Beobachtung beweist von neuem die schon eingangs gemachte Feststellung, daß innerhalb des Aktivitätsbereiches der Kontakte die vorwiegende Bildung höhersiedender Kohlenwasserstoffe notwendig an die größtmögliche Senkung der Betriebstemperatur gebunden ist.

### Einfluß der Reduktionsbedingungen.

Bei den im vorstehenden beschriebenen Versuchen wurden die Katalysatoren stets vor dem ersten Überleiten von Synthesegas bei 350° 4 bis 5 Stdn. mit Wasserstoff reduziert. Die so erzielten guten Ergebnisse ließen vermuten, daß unter diesen Bedingungen die Kontakte das Optimum ihrer Wirksamkeit erlangten. Es wurden jedoch ergänzend Versuche über den Einfluß der Reduktionsdauer und Temperatur auf die Aktivität durchgeführt, wobei immer Proben ein und desselben in größerer Menge hergestellten Katalysators zur Anwendung kamen. Dabei wurde gefunden, daß unterhalb 350°, etwa bei 300° oder 250° die Reduktion innerhalb von 4 bis 5 Stdn. nur sehr unvollständig erfolgt und dementsprechend die Umsätze ganz gering sind. Auch bei längerer Reduktionszeit bis zu 24 Stdn. bei 300° stehen die Kontakte an Wirksamkeit mit maximal nur 33 ccm flüssiger Produkte erheblich hinter den bei 350° reduzierten zurück.

Eine Erhöhung der Reduktionstemperatur auf 400° bietet ebenfalls keine Vorteile, wenn auch hier die Unterschiede gegenüber den bei 350° erzielten Ergebnissen nicht so ausgesprochen sind. Die Festlegung der Reduktionsdauer auf bis 5 Stdn. bei 350° bedeutet nur eine untere Grenze, indem kürzere Zeiten eine merkliche Verschlechterung der Aktivität mit sich bringen. Dagegen ist eine länger, bis zu 24 Stdn. ausgedehnte Reduktion ohne erkennbaren schädlichen Einfluß auf die Leistungen der Katalysatoren.

### Haltbarkeit der Kobalt-Thorium-Kontakte.

Die für eine technische Durchführung der Benzinsynthese außerordentlich wichtige Forderung nach einer möglichst langen Haltbarkeit der Kontakte wird von den gefällten Kobalt-Thorium-Katalysatoren in weitgehendem Maße erfüllt. In zahlreichen parallelversuchen wurde festgestellt, daß ununterbrochene Betriebszeiten von 2 Monaten und darüber hinaus erreicht werden können, bevor eine Regenerierung der Kontakte erforderlich wird. Es sei hier ein Versuch näher angeführt (vgl. Tafel 4), bei dem ein Kobalt + 18 % Thoriumoxyd-Kontakt während 63 Tagen ohne Unterbrechung in Betrieb gehalten wurde.

Über diesen 4 g Kobalt und 0,72 g Thoriumoxyd auf 4 g Kieselgur enthaltenden Katalysator wurden während dieser Zeit insgesamt 6 cbm Mischgas geleitet und daraus 706 ccm Öl + Benzin gewonnen. Die anfängliche Betriebstemperatur

Von 190° wurde im Laufe von 1600 Stdn. viermal um je 5° gesteigert, um den Umsatz auf ungefähr gleicher Höhe zu halten. Als durchschnittliche Ausbeute wurden 117 ccm flüssige Produkte erhalten bei einer größten Ausbeute von 142 und einer niedrigsten von 103 ccm. Der Rückgang der Gesamtausbeute von 26,5 % verteilt sich nicht gleichmäßig auf Öl und Benzin, ist vielmehr beim Öl mit 39 % bedeutend größer als beim Benzin mit nur 12,5 %. Diese Erscheinung ist nicht für diesen Einzelversuch besonders kennzeichnend, sondern wurde bei allen anderen Versuchen bestätigt. Nach diesen Ergebnissen war die Unterbrechung nach 1600 Stdn. nicht etwa durch eine weitgehende Inaktivierung des Kontaktes notwendig geworden, da sich der Versuch unter fast gleichbleibender Benzinbildung noch über einen ebenso langen Zeitraum hätte ausdehnen lassen. Es sollte jedoch eine untere Grenze der Ausbeute von 100 ccm nicht unterschritten werden, sondern durch geeignete Regenerierung der Kontakt wieder auf seine ursprüngliche Aktivität gebracht werden.

Tafel 4.  
Einfluß der Betriebsdauer.

Kontakt : Co + 18 % ThO<sub>2</sub> (mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf Kieselgur gefällt).

Betriebs- tempe- ratur ° C	Betriebs- stunden	% Kon- traktion	ccm/cbm Mischgas			Abnahme in % der Höchstaubeute		
			Öl	Benzin	Öl + Benzin	Öl	Benzin	Öl + Benzin
185	64	58,5	80	35,5	115,5	—	—	—
190	90	68	92	45,5	137,5	—	—	—
195	285	67,5	81	61	142	—	—	—
195	567	63	80,5	58	138,5	1	5	2,5
195	738	63	70	57	127	13,5	6,5	10,5
200	1005	58,5	59,5	52	111,5	26	16,5	21,5
200	1600	61,5	49,5	53,5	103	39	12,5	27,5

#### Paraffinanreicherung im Kontakt und regenerierung durch Extraktion.

Ein wesentlicher, wenn auch nicht der einzige Grund für die allmähliche Erlahmung der Kontakte ist die anreicherung hochmolekularer fester Kohlenwasserstoffe im Kontaktpulver, aus dem sie während der eigentlichen Synthese nach einer gewissen Betriebszeit nur in dem Maße mit den übrigen leichterflüchtigen Produkten abgegeben werden, wie sie sich laufend neu bilden. Es bedarf, wie der oben beschriebene Dauerversuch zeigt, allerdings ausgedehnter Betriebszeiten, um die Erlahmung überhaupt merklich werden zu lassen. Solche paraffinreichen Kontakte erwiesen sich nach dem Erkalten mehr oder weniger fest zusammengebakten, zum Teil

so stark, daß sie gepulvert werden konnten. Zur Entfernung des Paraffins wurde das Kontaktpulver im Soxhletapparat mit Benzol bzw. einer Fraktion des synthetischen Benzins extrahiert. Zur vollständigen Extraktion waren 6—7 Std. ausreichend.

Wie die Zusammendstellung (Tafel 5) erkennen läßt, hatten sich während der 1600 Betriebsstunden in dem Kobalt + 18 % Thoriumoxyd-Kontakt, dessen Gesamtgewicht 8,7 g betrug, nicht weniger als 11,6 g Paraffin angehäuft, in dem 24 % Thoriumoxyd enthaltenden Kontakt sogar 15,2 g bei 9,0 g Kontaktgewicht. Der Katalysator mit 12 % Thoriumoxyd enthielt nur 10,2 g Paraffin auf 8,5 g Kontakt.

Danach ist die ungünstige Wirkung einer Erhöhung des Thoriumzusatzes über 18 % hinaus wohl z. T. In einer übermäßigen Paraffinbildung zu suchen.

Tafel 5.  
Extraktion des Paraffins aus Kobalt-Thoriumkontakten.

Nr.	Kontakt-Zusammensetzung	Grundmetall: Kieselgur	nach Betriebsstunden	Paraffin extrahiert g	Kontaktgewicht g
1	CO + 12% ThO <sub>2</sub>	1 : 1	1600	16,2	8,5
2	CO + 18% ThO <sub>2</sub>	1 : 1	1600	11,6	8,7
3	CO + 24% ThO <sub>2</sub>	1 : 1	1600	15,2	9,0
4	CO + 18% ThO <sub>2</sub>	5 : 1	1000	8,1	5,5
5	CO + 18% ThO <sub>2</sub>	2 : 1	1000	9,8	6,7
6	CO + 18% ThO <sub>2</sub>	1 : 1	1000	8,0	8,7
7	CO + 18% ThO <sub>2</sub>	2 : 3	1000	8,3	10,7

Weiterhin ergab sich bei diesen Extraktionsversuchen die interessante Tatsache, daß die Menge der als Träger verwandten Kieselgur für die Anhäufung des Paraffins ohne Einfluß ist, denn die vier Kobalt + 18 % Thoriumoxyd-Kontakte mit wechselndem Verhältnis Metall zu Kieselgur (5 : 1, 2 : 1, 1 : 1 und 2 : 3) Tafel 5 Nr. 4—7 hatten in der gleichen Betriebszeit auch gleich große Mengen Paraffin aufgenommen, obwohl Kontakt 7 das 7 ½fache an Kieselgur enthielt wie Kontakt 4. Man kann daraus schließen, daß die Adsorption des Paraffins vorwiegend am Kobalt und Thoriumoxyd erfolgt, deren Menge ja in allen Fällen gleich groß genommen wurde.

Die durch Extraktion von Paraffin befreiten Kontakte konnten ohne besondere Reduktion mit Wasserstoff direkt wieder mit Mischgas in Betrieb genommen werden und lieferten dieselben Ausbeuten wie zu Beginn der ersten Betriebsperiode.

Ein Unterschied zwischen mit Benzol und synthetischem Benzin extrahierten Kontakten wurde nicht gefunden. Während einer auf 1100 Stdn. (46 Tage) ausgedehnten Betriebszeit betrug die mit durch Extraktion regenerierten Kontakten gewonnene Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen im Mittel wieder 117 ccm je cbm angewandtes Mischgas bei einer größten Ausbeute von 134 und niedrigsten von 100 ccm.

### Ersatz des Thoriums durch andere Aktivatoren.

Nachdem es gelungen war, die Wirksamkeit der gefällten Kobaltkontakte durch Zusatz von Thorium so zu steigern, daß bei einmaligem Überleiten bis zu 71 % des angewandten Kohlenoxyds in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden konnten, blieb die Frage zu beantworten, ob an Stelle von Thorium andere gut wirkende Zusätze verwendet werden können. Es wurden daher unter Beibehaltung der sonstigen Herstellungsbedingungen Kobaltkatalysatoren untersucht, die jeweils 20 % des Grundmetalls an Magnesium, Zink, Aluminium, Chrom und Mangan enthielten. Man ersieht aus Tafel 6, in der auch die mit Kobalt allein erhaltenen Werte noch einmal aufgeführt sind, daß lediglich das Mangan eine deutliche Ausbeutesteigerung bewirkte, während beim Chrom und besonders Aluminium ein ausgesprochen schädlicher Einfluß festzustellen war.

Tafel 6.  
Ersatz des Thoriums durch andere Aktivatoren.

Nr.	Kontakt- zusammensetzung	Betriebs- tempe- ratur °C	Kon- traktion %	Höchste Ausbeute ccm/cbm Mischgas		
				Öl	Benzin	Öl + Benzin
1	Co allein	210	44,5	2,5	45	47,5
2	Oo + 20 % Mn	215	54	7,5	61	68,5
3	Co + 20 % Mg	215	48	4,5	45,0	50
4	Co + 20 % Cr	215	17	1	14	15
5	Co + 20 % Zn	215	53	1	42	43
6	Co + 20 % Al	215	13	—	9,5	9,5

Die Ermittlung des günstigsten Mangengehaltes wurde in einer Versuchsreihe vorgenommen, in der außer dem Kontakt mit 20 % Mangan solche mit 10, 15 und 25 % untersucht wurden. Dabei erwies sich der Kontakt Kobalt + 15 % Mangan den anderen Mischungen deutlich überlegen. Die mit ihm erzielte Ausbeute

von 40 ccm Öl und 79 ccm Benzin, zusammen 119 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe, ließ erkennen, daß dem Mangan tatsächlich eine ähnlich gute Wirkung wie den Thorium zukommt.

Die nächsten Versuche beschäftigten sich mit den günstigsten Herstellungsbedingungen und der Reproduzierbarkeit der aktiven Kobalt-Mangan-Kontakte. Es zeigt sich, daß auf das Auswaschen des gefällten Kontaktors Sorgfalt verwendet werden muß, idem schlecht ausgewaschene Katalysatoren nahezu inaktiv erhalten werden, andererseits aber auch zu intensives Auswaschen schädlich wirkt. Um einen Anhalt zu geben, was hier unter gutem und schlechtem Auswaschen zu verstehen ist, sei mitgeteilt, daß sich für die 5 g Kobalt enthaltene Kontaktprobe ca. 800 ccm heißes Wasser, in 5 bis 6 Aufgüssen angewandt, als erforderlich erwiesen und bei Anwendung von nur 200 ccm Waschwasser ein ausgesprochen unwirksamer Kontakt entstand. Diese Erscheinung wurde bei den Kobalt-Thorium-Kontakten nicht in dem Maße beobachtet, andererseits zeigen die manganhaltigen Mischungen einen größeren Spielraum hinsichtlich der optimalen Betriebstemperatur, die innerhalb von  $10^{\circ}$  variiert werden kann, ohne daß sich die Ausbeuten wesentlich verändern. Ein gleichzeitiger Zusatz von Thorium und Mangan bewirkte keine Verbesserung der Aktivität. Vielmehr war der Katalysator, der die für sich günstigsten Mengen von 18 % Thoriumoxyd und 15 % Mangan zusammen enthielt, bedeutend weniger aktiv als die beiden binären Mischungen.

In der weiteren Fortführung der Versuche wurde die interessante Feststellung gemacht, daß bei den Kobalt-Mangan-Kontakten das Kaliumcarbonat als Fällungsmittel durch Natriumcarbonat ersetzt werden kann, während wiederholte Versuche in dieser Richtung bei Thoriumzusatz fehlerhaft waren. Es gelang nicht nur, mit Natriumcarbonat gleich wirksame Katalysatoren herzustellen wie mit Kaliumcarbonat, sondern mit ihnen auch die mit Kobalt-Thorium-Kontakten erzielten Höchstaussbeuten praktisch zu erreichen, wie aus Tafel 7 (Vers. 1—3) hervorgeht.

Bei Nickel-Mangan-Kontakten hatte ein geringer Zusatz von Aluminium die Aktivität noch weiter verbessert. Diesbezügliche Versuche mit Kobalt führten, wie die Versuche Nr. 4 und 5 zeigen, gerade zum entgegengesetzten Ergebnis. Schon 5 % Aluminium inaktivieren den Kobalt-Mangan-Kontakt fast völlig vollständig und selbst 1 % genügt schon, um ein Absinken der Ausbeute von 144,5 ccm auf 83 ccm zu bewirken.

Die Herstellung der kupferhaltigen Kontakte (Versuche Nr. 6 bis 8) trug der Überlegung Rechnung, daß es unter Umständen erwünscht sein kann, die Reduktion mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur zu umgehen. Man sieht, daß dies in der Tat gelingt, und zwar am besten durch einen Zusatz von 5—10 % Kupfer, wenn auch die Ausbeuten deutlich hinter den mit dem entsprechenden

kupferfreien Katalysator erzielen zurückbleiben. Es sei auch an die Empfindlichkeit der kupferhaltigen Kontakte gegenüber größeren Temperatursteigerungen erinnert.

Tafel 7.  
Versuche mit Kobalt-Mangankontakten.

Nr.	Kontakt- zusammensetzung	Red. mit H <sub>2</sub>	Fällung mit	Betriebs- temperatur °C	Kon- trak- tion %	ccm/cbm Mischgas		
						Öl	Benzin	Öl + Benzin
1	Co + 18 % ThO <sub>2</sub>	ja	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	190	68,5	100	53	153
2	Co + 15 % Mn	ja	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	205	71,5	52	68	120
3	Co + 15 % Mn	ja	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	200	71	72,5	72	144,5
4	Co + 15 % Mn + 5 % Al	ja	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	215	5	0	7	7
5	Co + 15 % Mn + 1 % Al	ja	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	215	57	13,5	69,5	83
6	Co + 15 % Mn + 5 % Cu	nein	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	205	63	58,5	59,5	118
7	Co + 15 % Mn + 10 % Cu	nein	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	205	61	54	64	118
8	Co + 15 % Mn + 20 % Cu	nein	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	205	59,5	45,5	60,5	106
9	½ Co + ½ Mn	ja	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	220	15	Spuren	Spuren	—
10	Co + 15 % Mn auf ungereinigter Kieselgur	ja	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	205	72,5	68	62	130

Im vorliegenden Falle wurde eine solche Überhitzung derart durchgeführt, daß die Kontakte nach einer längeren Betriebszeit mit Luft oxydiert und dann im Wasserstoffstrom 5 Stdn. auf 350° erhitzt wurden. Die Schädigung war bei der kupferreichsten Probe am stärksten; diese zeigte nur noch 6 % Kontraktion, während die Mischung mit nur 5 % Kupfer immerhin noch eine gewisse Aktivität entsprechend 16 % Kontraktion behalten hatte und der 10 % Kupfer enthaltende Kontakt mit noch 9 % Kontraktion eine Mittelstellung einnahm. Diese Abstufung in Abhängigkeit vom Kupferzusatz kann als eine Stütze für die weiter oben gemachte Annahme angesehen werden, daß bei erhöhter Temperatur das Kupfer durch Legierung mit dem Kobalt einen großen Teil der aktiven Oberfläche für die Synthese unbrauchbar macht.

Daß es nicht möglich ist, die Kobaltmenge im Kontakt bei gleichzeitiger Erhöhung des Mangangehaltes zu verringern, zeigt Versuch Nr. 9. Ähnlich wie beim Thorium wird dadurch nicht nur die aktivierende Wirkung des Zusatzes aufgehoben, sondern darüber hinaus die Aktivität des Kobalts vollständig gelähmt.

Wie schon an früherer Stelle erwähnt wurde, gelang es an Stelle der mit Salzsäure und Salpetersäure umständlich gereinigten Kieselgur, mit gleich gutem Erfolg eine andere Sorte zu verwenden (Versuch Nr. 10), die uns von den Vereinigten Deutschen Kieselgurwerken G. m. b. H., Hannover, geliefert wurde und

durch Windsichtung gewonnen worden war. Mehrere andere Kieselgurproben eigneten sich dagegen bedeutend weniger gut für die Herstellung unserer Kontakte, ohne daß sich angeben ließen, worauf es neben einem geringen Schüttgewicht im besonderen ankommt. Die genaue Untersuchung einer Kieselgur auf ihre Eignung ist daher von ihrer Verwendung als Kontaktträger bei der Benzinsynthese unerlässlich, wenn man über die Aktivität verschiedener Mischungen vergleichbare Ergebnisse erzielen will.

Durch die im vorstehenden beschriebenen Untersuchungen über die Wirkung der verschiedensten Zusätze und Fällungsbedingungen, über die günstigste Anwendung von Kieselgur als Trägermaterial sowie die zweckmäßige Durchführung der Reduktion bei Kobaltkontakten sind wir unserem Ziel, die Benzinsynthese unter möglichst ausschließlicher Bildung von flüssigen kohlenwasserstoffen durchzuführen, ein beträchtliches Stück näher gekommen. Zweifellos ist mit einer Überführung des angewandten Kohlenoxyds zu 71 % in Benzin und Öl, wie sie uns gelungen ist, noch nicht der Endpunkt der Entwicklung erreicht, jedoch stehen natürlich einer noch weitergehenden Zurückdrängung der Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe immer größere Hindernisse entgegen. Wohl die wichtigste Voraussetzung, die für eine erfolgreiche Weiterarbeit erfüllt werden muß, wird darin bestehen, durch Auffindung äußerst wirksamer Katalysatoren die für die Synthese erforderliche Reaktionstemperatur noch weiter zu erniedrigen.

#### IV. Eigenschaften der über Kobaltkontakten aus Mischgas gewonnenen flüssigen Kohlenwasserstoffgemische.

Die Unterteilung der bei der Synthese erhaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffgemische in Benzin und Öl bedeutet natürlich keine scharfe Trennung, sondern ist nur durch die Versuchsanordnung gegeben und unterliegt mit der Raumtemperatur gewissen Schwankungen. Unabhängig davon ist aber stets ein beträchtlicher Anteil des in die Vorlage abtropfenden Öls dem Benzin zuzurechnen, da man als zulässigen Destillationsendpunkt eines für den Motorenbetrieb geeigneten Treibstoffs etwa 220° annehmen kann. Wie aus den in Tafel 8 angegebenen Siedeanalysen des Benzins und Öls zu entnehmen ist, kann danach über die Hälfte des Öls mit Benzin vereinigt werden.

Das spezifische Gewicht des Benzins  $D^7 = 0,6876$  und des Öls  $D^{30} = 0,7505$  weist darauf hin, daß hauptsächlich Kohlenwasserstoffe der Methan- und Athylenreihe vorliegen, daß sich also der Charakter der Produkte gegenüber den früher

eingehender untersuchten, an Eisenkontakten erhaltenen Kohlenwasserstoffgemischen<sup>1)</sup> nicht geändert hat. Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen betrug beim Benzin 37 % beim Öl 14 %. Die Bestimmung wurde nach Kattwinkel<sup>2)</sup> mit phosphorpenoxydhaltiger Schwefelsäure durchgeführt unter der Annahme, daß der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen zu vernachlässigen ist. In guter Übereinstimmung mit dieser Annahme wurde für das Benzin die Jodzahl 112,3 gefunden (nach Wijs, Mittelwert aus 3 Bestimmungen 111,9; 112,2; 112,9). Bei einem mittleren Molekulargewicht von etwa 90, wie es nach der Dichte anzunehmen ist, entspricht die Jodzahl 112 einem Olefingehalt von 40 %. Die mitgeteilten Zahlen sind als Durchschnittswerte zu betrachten, da vor allem der Sättigungsgrad der Produkte schon durch kleinere Schwankungen des Wasserstoffgehaltes im Ausgangsgas sowie durch die im Laufe der Betriebszeit nachlassende Hydrierfähigkeit der Kontakte beeinflußt wird.

Tafel 8.  
Siede-Analyse des Benzins und Öls (nach Engler-Ubbelohde.)

Vol. %	Benzin °C	Öl °C	Vol. %	Benzin °C	Öl °C
Siedebeg.	46	97	5	57,5	123,5
10	61	136	15	63,5	145
20	66	152	25	69	162
30	73	172,5	35	76,5	180,5
40	81	189	45	86,5	200
50	92	209	55	97	221
60	103,5	230	65	110	244,5
70	118,5	260	75	126,5	272
80	135	286,5	85	145	310
90	157	334	95	184	—

Daß sich das synthetische Benzin bei seiner vollkommenen Schwefelfreiheit ohne jede Raffination für den Betrieb im Motor eignet, ist schon an früherer Stelle mitgeteilt worden. Es sei hier nur ergänzend erwähnt, daß zurzeit genauere Untersuchungen über die motorische Eignung in Gange sind, zu denen der Benzolverband in Bochum seine Einrichtungen freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat. Über die Ergebnisse soll demnächst berichtet werden.

<sup>1)</sup> H. Tropsch und H. Koch, Über das synthetische Benzin aus Wassergas. Brennstoff-Chem. 10, 337/ 46 (1929).

<sup>2)</sup> R. Kattwinkel, Neue Schwefelsäuremethoden für die Bestimmung der aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Benzin. Brennstoff-Chem. 8, 353/58 (1927).

## V. Zum Reaktionsmechanismus der Benzinsynthese.

Zum Abschluß seien einige Versuche angeführt, die sich auf den Reaktionsmechanismus der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck beziehen. Es wurde schon in einer der vorhergehenden Veröffentlichungen<sup>1)</sup> erwähnt, daß auch die während mehrerer Jahre von uns gesammelten Erfahrungen auf dem Gebiet der Synthese keine Veranlassung gaben, die früher ausgesprochene Ansicht über den wahrscheinlichen Verlauf der katalytischen Reduktion des Kohlenoxyds aufzugeben. U. a. Konnten wir keine Anhaltspunkte dafür gewinnen, daß die kohlenwasserstoffe auf dem Wege über irgendwelche sauerstoffhaltigen Produkte entstehen.

Von Smith, Hawk und Golden<sup>2)</sup> ist in letzter Zeit versucht worden, die schon von Elvins<sup>3)</sup> angenommene Mitwirkung sauerstoffhaltiger Zwischenverbindungen wahrscheinlich zu machen, jedoch besteht für die von ihnen gemachte Annahme einer Assoziation des Kohlenoxyds und Wasserstoffs an der Kontaktoberfläche kein Beweis. Das von ihnen wie schon früher von uns und anderen Autoren festgestellte Auftreten sauerstoffhaltiger Verbindungen in den Reaktionsprodukten muß um so mehr als Folge einer untergeordneten Nebenreaktion angesehen werden, als sich ihre Menge trotz der großen Steigerung der Ausbeute an Kohlenwasserstoffen nicht erhöht hat.

Wie bekannt, wird der Sauerstoff des Kohlenoxyds beim Arbeiten mit Kobalt- und Nickelkatalysatoren fast vollständig in Form von Wasser erhalten, während er über Eisen vorzugsweise unter Kohlendioxydbildung in das Endgas gelangt. Mit diesem unterschiedlichen Verhalten des Eisens auf der einen, des Nickels und Kobalts auf der anderen Seite wird die Tatsache in Beziehung gebracht werden können, daß man in aktiven Kobaltkatalysatoren das Kobalt ohne Herabsetzung der Wirksamkeit teilweise durch Nickel ersetzen kann, während beim teilweisen Austausch von Nickel oder Kobalt gegen Eisen die Aktivität sehr stark herabgesetzt oder völlig vernichtet wird. Der Umfang, in dem bei den Kobaltkatalysatoren

---

<sup>1)</sup> Vgl. S. 511

<sup>2)</sup> D. F. Smith, C. O. Hawk und P. L. Golden, Über den Reaktionsmechanismus bei der Bildung höherer Kohlenwasserstoffe aus Wassergas. Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 3221/32 (1930).

<sup>3)</sup> O. C. Elvins und A. W. Nash, Die Reduktion von Kohlenoxyd. Nature 118, 154 (1926).

neben Wasser auch Kohlendioxyd entsteht, ist in erster Linie von der Arbeitstemperatur abhängig. Wird die Reaktion richtig geleitet, arbeitet man also beispielsweise unter vollständigem Verbrauch des Kohlenoxyds bei 190° mit einer Ausbeute von 145 ccm flüssigen Kohlenwasserstoffen je cbm Mischgas, so findet man nur 2,5 % des angewandten Kohlenoxyd in Kohlendioxyd umgewandelt. Dagegen setzt derselbe Kontakt bei 250° schon 25,5 %, bei 300° sogar 38 % des im Mischgas enthaltenen Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd um, indem gleichzeitig die Bildung flüssiger Produkte fast gänzlich zurückgedrängt wird.

In einem weiteren Versuche wurde geprüft, ob man das unterschiedliche Verhalten der Eisen- bzw. Kobalt- und Nickelkontakte etwa in der Weise erklären kann, daß in jedem Falle zunächst die Bildung von Wasser anzunehmen ist, das dann am Eisenkontakt mit Kohlenoxyd unter Kohlendioxydbildung weiter reagiert, während über Kobalt oder Nickel die Einstellung des Wassergasgleichgewichts nicht erfolgt. Zu diesem Zweck wurde ein Gemisch aus gleichen Teilen Kohlenoxyd und Wasserdampf über in demselben Kontaktofen befindliche Eisen- und Kobaltkontakte geschickt. Dabei zeigte sich, daß bei 200° die Reaktion von beiden Kontakten etwa in demselben Umfange katalysiert wird, während bei 235° am Eisenkontakt nur 33 %, über Kobalt dagegen 79 % des Kohlenoxyds als Dioxyd erhalten wurden.

Nach diesem Ergebnis ist die Entstehung des Kohlendioxyds in sekundärer Reaktion am Eisenkontakt nicht mehr begünstigt als bei Kobalt und Nickel, und man wird eher annehmen können, daß beim Zerfall des Kohlenoxyds unter Carbidbildung am Eisenkontakt der Sauerstoff vorzugsweise mit noch vorhandenem Kohlenoxyd reagiert, während er bei Kobalt und Nickel vom Wasserstoff gebunden wird.

Daß es nicht möglich ist, den Vorgang der Benzinsynthese gewissermaßen in zwei Teile zu zerlegen, indem man zunächst Kohlenoxyd und anschließend Wasserstoff über den Kontakt leitet, wurde schon an früherer Stelle mitgeteilt. Ein diesbezüglicher Versuch wurde mit einem der hochaktiven Kobaltkontakte wiederholt.

Zwei Kontaktproben wurden zunächst in der üblichen Weise bei 350° mit Wasserstoff reduziert. Nach Senkung der Temperatur auf 205° wurde der Wasserstoff durch Ausspülen mit sauerstofffreiem Stickstoff verdrängt und über die erste Probe Mischgas geleitet. Schon nach 1 Min. Betrag die Volumkontraktion 66 % und die nach 20 Min. Genommene Endgasprobe erab bei vollständigem Kohlen-

Oxydverbrauch die Bildung höherer Benzinkohlenwasserstoffe. Durch Kondensation des Reaktionsgases in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage wurde auch das in der ersten Stunde gebildete Benzin in meßbarer Menge abgeschieden.

Damit war der Nachweis erbracht, daß an dem Katalysator innerhalb von wenigen Minuten die Synthese flüssiger Kohlenwasserstoffe einsetzt und es dazu nicht etwa einer längeren einleitungszeit bedarf.

Über die zweite Probe leiteten wir mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 21/Stde. CO, das aus Amerisensäure hergestellt war und neben 98,2 % CO nur noch Stickstoff enthielt. Die nach 1 Min. Gemessene Kontraktion betrug 33 %, nach 3 Min. nur von der 5. Min. an gleichbleibend 1—1,5 %. Nach mehrstündigem Überleiten lag die Volumabnahme innerhalb des Meßfehlers, immerhin war an einem qualitativ nachweisbaren Kohlendioxydgehalt des Endgases noch ein Fortgang des Kohlenoxydzerfalls zu erkennen. Die Behandlung wurde nach 25 Stdn. beendet und das Kohlenoxyd durch Ausspülen mit sauerstoff freiem Stickstoff verdrängt. Das Kontaktrohr wurde jetzt an ein Umpumpsystem angeschlossen, das mit Wasserstoff gefüllt war. Nach dem Beginn des Umpumpens wurde der Wasserstoffverbrauch durch Messung des entstehenden Unterdrucks verfolgt und von Zeit zu Zeit Wasserstoff nachgefüllt. Nach 5 Min. war schon die Hälfte, nach 25 Min. 85 % des Gesamtwasserstoffs verbraucht worden.

Die analyse des Reaktionsgases ergab, daß lediglich Methan und keine höheren Kohlenwasserstoffe gebildet worden waren.

#### Zusammenfassung.

Durch Erhöhung der Aktivität der Kobaltkatalysatoren konnte die Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen von 100 ccm bis auf 153 ccm je cbm Mischgas entsprechend 71 % der Theorie unter Gleichhaltung der je Gewichtseinheit durchgesetzten Gasmenge erhöht werden. Hierzu war der Übergang zur Ausfällung an Stelle der bisher angewandten Zersetzung der Nitrate und die Verwendung von Kieselgur als Trägersubstanz ausschlaggebend. Die Kontakte Kobalt + 18 % Thoriumoxyd gefällt mit Kaliumcarbonat und Kobalt + 15 % Mangan gefällt mit Soda erwiesen sich als gleich wirksam.

Der Einfluß der Fällungsmittel wurde geprüft und das günstigste Verhältnis Kieselgur zu Metall sowie die wirksamsten Zusätze der Aktivatoren wurden ermittelt.

Durch einen Kupferzusatz wird eine Herabsetzung der Reduktionstemperatur bewirkt, jedoch verlieren kupferhaltige Kontakte bei Überhitzung auf 350° und darüber im Wasserstoffstrom ihre Aktivität fast vollständig.

Im Dauerbetrieb können die Kobaltkatalysatoren ohne Unterbrechung zwei Monate und länger verwandt werden. Eine anschließende Regenerierung durch Extraktion des im Kontakt angesammelten Paraffins stellt die volle Wirksamkeit der Kontakte wieder her.

Der Umfang, in dem am Kobaltkontakt neben Wasser auch Kohlendioxyd auftritt, ist stark von der Betriebstemperatur abhängig. Die Reaktion  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  wird vom Kobaltkatalysator bei  $200^\circ$  in etwa demselben Umfange, bei  $235^\circ$  wesentlich besser als vom Eisenkontakt katalysiert.