

Laboratoriumsarbeiten

Apparatur für die Serienkontaktversuche

Da zu Beginn unserer Versuche keinerlei eigene Kontakt-  
fahrungen vorlagen, war die für das Laboratorium zunächst gegebene  
Aufgabe die Suche nach für die K.W.-Synthese geeigneten Kontakten.  
Jeder Kontaktversuch nimmt aber, wenn die Auswertung sinngemäß er-  
folgen soll, eine Zeit von mindestens 3 bis 4 Wochen in Anspruch.  
Dadurch und durch die Tatsache unserer völligen Unbefangenheit auf  
diesem für die Synthese ausschlaggebend wichtigen Gebiet waren wir  
gezwungen, um in absehbarer Zeit ein greifbares Ergebnis zu erzielen,  
uns von Anfang an auf dem reinen Kontaktgebiet auf Massenversuche  
einzustellen. So wurden im Labor insgesamt 40 Kontaktöfchen mit je 4  
Rohren aufgestellt, so daß gleichzeitig 160 Kontakte geprüft werden  
konnten.

Diese Maßnahme erwies sich im folgenden als sehr nützlich,  
denn nach etwa 1/2 Jahr intensiver Arbeit auf dem Kontaktgebiet lagen  
2 für die Benzinsynthese brauchbare Kontakte vor, welche die laufen-  
den Nummern 925 und 1 111 trugen. Als Kontaktöfen wurden für diese

Versuche zunächst die von Fischer beschriebenen Aluminiumblocköfen mit Gasheizung verwandt. Der Aluminiumblock trägt 4 Bohrungen, die die Glaskontaktrohre aufnehmen. Die lichte Weite der Glasrohre betrug ca. 14 bis 15 mm. In der fünften nachträglich angebrachten Bohrung wurde, um die Temperatur schreibend zu verfolgen, ein Widerstandsthermometer angebracht. Die Temperaturregelung erfolgte durch sogenannte automatische Temperaturregler, mechanische Temperaturregler, die auf Grund der verschiedenen Wärmeausdehnung zweier konzentrisch ineinander liegender Rohre das eigentliche Gasregelventil betätigten. Die Genauigkeit der Temperaturregelung war bei diesen Instrumenten nicht sehr groß. Schwankungen von  $\pm 2^\circ$  waren unvermeidlich. Außerdem arbeiteten die Gastemperaturregler durch mechanische Unzulänglichkeiten, wie Nachlassen der Federspannung und Klemmen des Ventils, unzuverlässig, so daß, um definierte Temperaturen aufrechtzuerhalten, noch viel von Hand nachgestellt werden mußte.

Aus diesem Grunde und auch um Bedienungspersonal zu sparen gingen wir bald zur elektrischen Heizung der Öfen über und regelten die Temperatur mit Kontaktthermometer. Bei richtiger Dimensionierung der Heizwicklung des Ofens lassen sich die Temperaturen bis  $250^\circ$  ohne weiteres bis auf  $\pm 0,5^\circ$ , bis  $400^\circ$  bis auf  $\pm 1^\circ$  einhalten. Für Sonderversuche kam eine Anordnung mit 2 Heizwicklungen zur Anwendung, bei der nicht mehr der ganze Strom ein- und ausgeschaltet wurde, sondern eine Wicklung diente als Dauerheizung, während die zweite, die vom Kontaktthermometer gesteuerte, nur eine schwache Zusatzheizung lieferte. Auf diese Weise konnte die Temperaturkurve der Öfen, die sonst innerhalb der angegebenen Fehlerbreite regelmäßige Schwankungen nach oben und unten zeigte, praktisch völlig gerade gefahren werden. Etwa noch vorhandene Streuungen waren mit unseren Meßinstrumenten nicht mehr meßbar und damit für die Versuche selbst belanglos. Die Temperatur im Aluminiumblock war konstant, jedoch ergaben sich bei Messungen im Kontakt Temperaturdifferenzen, z.T. bis zu  $20^\circ$ , was auf die schlechte Wärmeabfuhrmöglichkeit vom Kontakt über Glasrohr und Luftspalt zum Aluminiumblock bedingt war. Trotzdem haben diese Öfen für die reinen Kontaktvergleichsversuche vollkommen genügt. Diese Öfen waren also nicht geeignet für genauere Laboruntersuchungen, besonders nicht für die Aufstellung richtiger Stoffbilanzen. Deshalb

wurde auch für das Labor auf Eisenrohre mit Dampfkesselkühlung übergegangen und die alten Öfen nur noch für Kontaktvergleiche benutzt.

### Dampfkesselgekühlte Laboröfen

Für Versuche, die zur genauen Feststellung der Umsatzausbeute =  $\frac{\text{Ausbeute in g Öl}}{\text{m}^3 \text{ umges. CO} + 2\text{H}_2}$  dienen sollten, wurde also eine andere Konstruktion, die im wesentlichen eine vereinfachte Form der in unseren technischen Versuchen angewandten, dampfkesselgekühlten Röhrenöfen darstellt, angewandt. Das eigentliche Kontaktrohr ist dabei umgeben von einem Mantelrohr, auf dem sich die elektrische Heizwicklung befindet. Der Zwischenraum zwischen Kontaktrohr und Mantelrohr wird mit Wasser gefüllt. Ein Schauglas im oberen Teil des Wassermantels zeigt den Wasserstand an. Um Verluste durch Undichtigkeiten auszugleichen, kann Wasser mittels einer Pumpe während des Betriebes nachgedrückt werden. Die Steuerung der Heizung erfolgte wie bei den Aluminiumblocköfen über Relais mit Kontaktthermometer. Eine thermometrische Ausmessung der leeren Kontaktrohre ergab mit Ausnahme der unteren 30 cm völlige Temperaturkonstanz. Diese Strecke, die aber bei der ausnutzbaren Länge des Rohres von 1,50 m belanglos ist, wurde mit Quarzscherben gefüllt, so daß der Katalysator vollständig im richtig und konstant beheizten Raum lag. Die Öfen, von denen im Labor insgesamt 20 aufgestellt wurden, haben eine Länge von 2,50 m.

Für die Mehrzahl der Öfen wurde für das Kontaktrohr der rechnerisch ermittelte und inzwischen auch bereits technisch erprobte zulässige größte Durchmesser von 15 mm gewählt. Um experimentell noch weiter in die Temperaturverhältnisse im Kontaktraum während der Synthese eindringen zu können wurden auch Öfen von 6, 10, 20 und 25 mm  $\phi$  gebaut und erprobt. Die Wärmeabfuhr in diesen Öfen ist, wie ja durch die besseren Wärmeübergänge von Kontakt zu Eisen und Eisen-Wasser bedingt ist, weit besser als in den Aluminiumblocköfen. Vor allem ist das Druckwasser in der Lage, ohne Temperaturerhöhung Wärme aufzunehmen. Kennzeichnend für die Wärmeabfuhr in den Öfen ist die Gasausnutzung, die sich in der Umsatzausbeute zeigt. Für einen Aluminiumblockofen im Glasrohr ist z.B. die spez. Ausbeute =  $77,0 \text{ g Öl/m}^3$ , die Umsatzausbeute  $91,6 \text{ g Öl/m}^3$ . Für einen dampfkesselgekühlten Laborofen ist die spez. Ausbeute =  $101 \text{ g Öl/m}^3$ , die Umsatzausbeute =  $178 \text{ g Öl/m}^3$ . Auf Gasseite und Dampfseite sind 25 atü zulässig. Dadurch ist die obere Temperaturgrenze mit  $225^\circ$  gegeben, so daß eine Reduktion des Kontaktes im Ofen z.B. nicht ohne weiteres möglich ist.

#### Synthesegas.

Für die Laborversuche wurde im allgemeinen Methanol-Frischgas angewandt, das in einer 240-atü-Leitung bis unmittelbar in das Labor geleitet wurde. In 2 Stufen wurde auf ca. 25 und weiter auf 0,6 atü entspannt und so unmittelbar den Öfen zugeleitet. Um die Regulierung möglichst einfach zu gestalten, war noch vor jedem drucklos betriebenen Ofen ein Wasserdruckregler vorgeschaltet, der einen völlig gleichen Vordruck von einigen 100 mm WS einstellte. Das Gas wurde von dem Druckregler über einen Chlorkalziumturm dem Strömungsmanometer zugeleitet. Die Glasdüsen für die Strömungsmanometer wurden fertig für Methanol-Frischgas geeicht von der Leunser Betriebskontrolle bezogen und nur gelegentlich nach längerem Gebrauch von uns mit einer Gasuhr nachgeeicht. Die Meßfehler bei Anwendung der Düsen für die von uns benötigten kleinen Gasmengen (4 l/h/Rohr) betrug etwa 3 %, die entsprechenden Fehler bei den vor uns verwendeten Gasuhren ca. 5 %. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Gases ist durch folgende Zahlen gegeben:

185000021

190000225

Siedekurve.

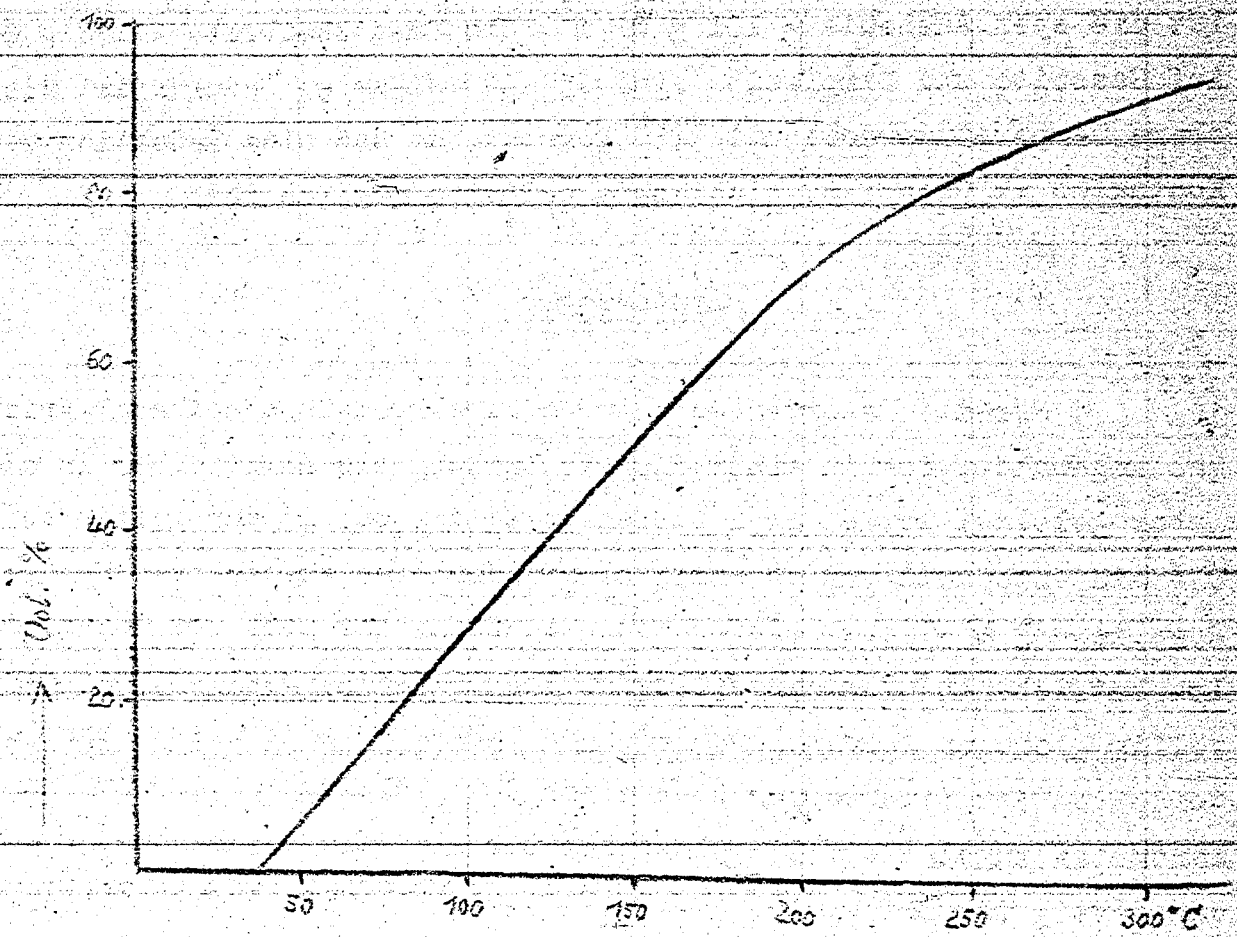
Produkt über 7 Tage mit Kontakt: 3930 (0.17% MgO)

Fahrttemperaturen: 199 - 205°, Raumgeschwindigkeit: 150

Bohrtall: spez. Gewicht 0,717 / 20° Ölfingehalt: 19,2%

35 - 200° " " 0,691 / 20° " 38,5%

200 - 310° " " 0,760 / 20° " 5,0%



H <sub>2</sub>	70 %
CO	28 %
CO <sub>2</sub>	0,8 %
CH <sub>4</sub>	0,4 %
N <sub>2</sub>	0,8 %

Das Gas enthielt ca. 5 bis 7 mg/m<sup>3</sup> Schwefel, der fast ausschließlich als organischer Schwefel vorlag. Eine Nachreinigung mit Pattenhausen-Schlacke, einer sehr aktiven Generatorschlacke, die neben einem Gemisch von Schwermetalloxyden noch 30 % C enthält, bei 120° ergab ein Gas mit etwa 1 mg/m<sup>3</sup> Schwefel. Die Schwefelbestimmung erfolgte durch Überleiten des Gases über Palladiumasbest bei 900° und Einleiten in Cadmiumacetat. Die eigentliche Schwefelbestimmung wurde titrimetrisch mit Jod-Thiosulfat durchgeführt.

#### Produkterfassung und Aufarbeitung

Bei den kleinen Versuchsofen nach Fischer wurden so weit wie möglich alle Verbindungen durch Schiffe hergestellt. Wo flexible Verbindungen notwendig waren wurde Igelitschlauch, also völlig schwefelfreies Material verwendet. Die bei der Synthese sich bildenden Kohlenwasserstoffe wurden bei ca. - 10° aufgefangen. Das Niedrigsiedende, das bei dieser Temperatur nicht flüssig niedergeschlagen wurde, wurde in einem mit 500 ccm Benzorbonkohle gefüllten Rohr festgehalten und in Abständen von etwa 20 Tagen ausgedämpft und mit der Hauptmenge des Flüssigproduktes, in dem zum Teil noch ungelöste höhere Paraffine suspendiert waren, vereinigt.

Das bei dieser Methode in der A-Kohle erfaßte Produkt beträgt je nach Kontakt und Fahrtemperatur 10 - 20 % vom gesamten. Zur Kennzeichnung der Produkte benutzen wir die Siedeanalysen, die Dichte und den Olefingehalt. Eine charakteristische Siedekurve mit den dazugehörigen Daten stellt die nebenstehende Abbildung dar.

Die im folgenden als spezifische Ausbeuten bezeichneten Werte geben die Ausbeute in g/m<sup>3</sup> Idealgas (CO + 2H<sub>2</sub>) bezogen auf 760 mm Hg und 0° wieder. Die gelegentlichen Angaben der Umsatzausbeute geben die je m<sup>3</sup> umgesetztes Gas erzielten Ausbeuten an.

### Die reinen Kontaktversuche

Die erste Arbeitshypothese, mit deren Hilfe wir das umfangreiche Material untersuchten, ergab bei der Durchsicht der vorhandenen Literatur und den ersten eigenen Versuchen, daß der Kontakt bei der Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer folgendes zu leisten hat.

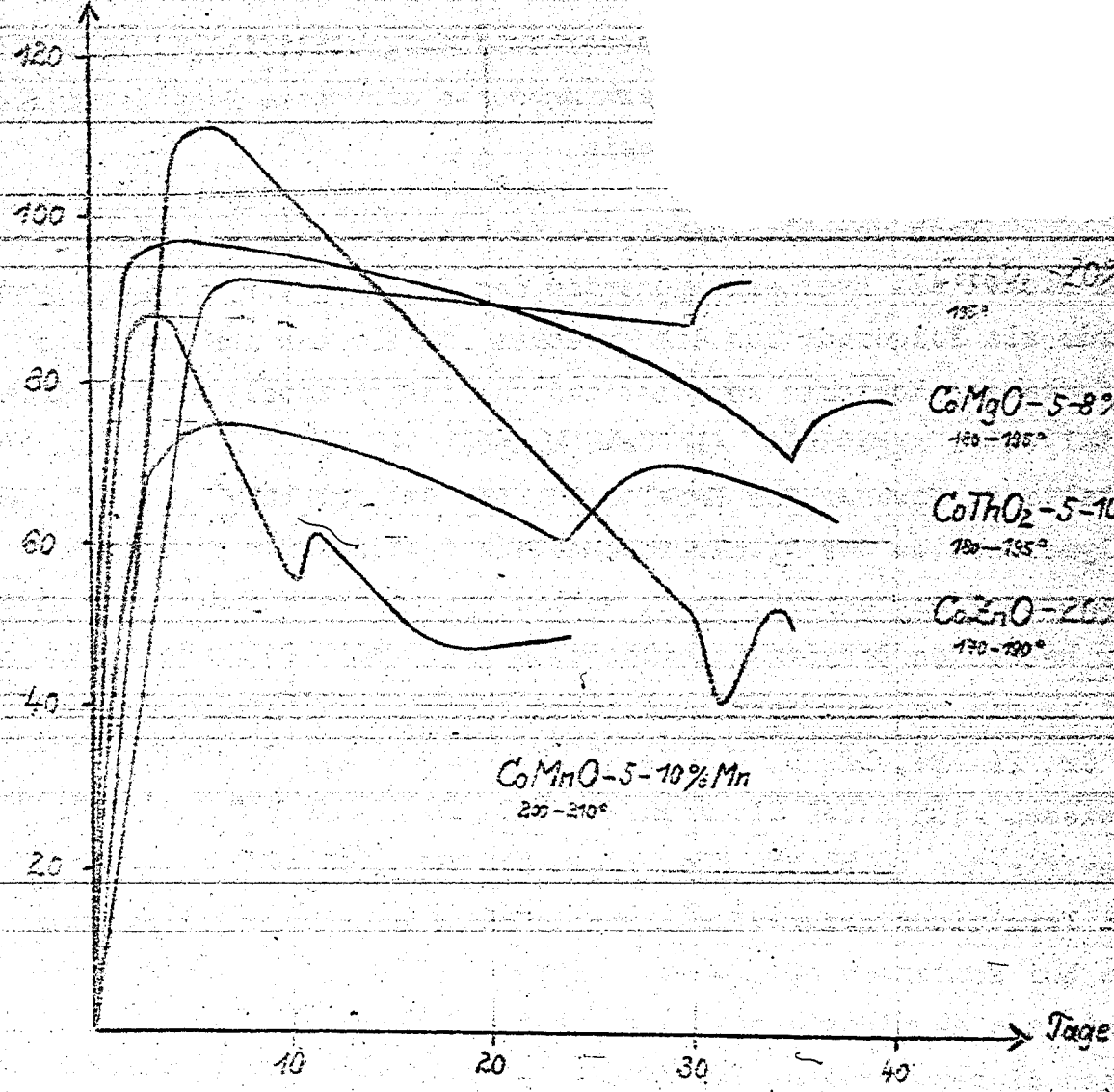
- 1.) Da eine Hydrierreaktion vorliegt, die bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vor sich geht, muß eine Hydrierkomponente in aktiver Form vorliegen.
- 2.) Da nebenher eine Wasserabspaltung stattfindet, wird die Kombination der Hydrierkomponente mit einem Dehydrationskatalysator notwendig sein.

Nach verhältnismäßig wenig Tastversuchen mit Eisen, Kobalt und Nickel als Hydrierkomponenten der Kontakte für die K.W.-Synthese wurde als Folgerung aus dem Ergebnis für die nun auf breiterer Basis aufgebauten Kontakte zunächst ausschließlich Kobalt als Hydrierungskatalysator angewandt. Als Zweitkomponente, die die sonst nur kurz anhaltende Wirkung des Kobalts in eine Dauerwirkung umwandeln und die Polymerisation der Primärprodukte des Prozesses zu flüssigen Kohlenwasserstoffen bewirken soll, wurden systematisch die in der Literatur bekannten Dehydratisierkontakte angewandt. Es handelt sich hierbei um die bei den Reaktionsbedingungen beständigen Oxyde von Th, Al, W, Cr, Ti, Be, Zr, U, Mo, Fe, V, Zn, Mn und Mg. In unseren Versuchen erwiesen sich dabei als wirksam:  $ZnO$ ,  $ThO_2$ ,  $MgO, U_3O_8$  und  $MnO$ . Die spezifischen Ausbeuten über einen Zeitraum von 20 - 30 Tagen waren bei Vergleichsversuchen mit bestimmter Fahrweise mit  $108,5 \text{ g/m}^3$  Idealgas bei Kontakten mit  $ZnO$  am höchsten und mit  $50 - 60 \text{ g/m}^3$  bei  $MnO$ -Kontakten am niedrigsten. Die Werte für  $ThO_2$ ,  $MgO, U_3O_8$  liegen zwischen diesen Grenzen. Als Träger wurde im allgemeinen chemisch reine Kieselgur der Vereinigten Kieselgur-Werke verwandt. Eine besonders starke Wirksamkeit wurde mit  $H_2F_2$  vorbehandelter Kieselgur erzielt (WK 564). Ebenso erwies sich besonders eine leichte, rohe Kieselgur als Träger für einen Kobalt-Thorium-Kontakt (3807) als günstig. In einigen anderen Fällen wurde käufliches  $Al_2O_3$  als Träger verwandt.

Verhalten verschiedener Kontakte.

Mg Kontakte > 125 Belastung  
 alle anderen 100 "

g/m<sup>2</sup> O-( $\infty$ ) aufgetragen.



20% U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>  
 185°  
 CoMgO-5-8% MgO  
 180-185°  
 CoThO<sub>2</sub>-5-10% ThO<sub>2</sub>  
 180-185°  
 CoZnO-20% ZnO  
 170-190°

Basogen auf Gesamt Kontakt  
 Co zu Kontakt - 7:7

CoMnO-5-10% Mn  
 200-210°



Aus den beiden genannten Beispielen geht hervor, daß die Funktion der Kieselgur nicht allein die eines Trägers ist, sondern daß ihre Eigenschaften mitbestimmend für die Wirksamkeit der Kontakte sind. Diese Arbeiten beschäftigten uns bis etwa September 1938.

Um nicht eine Vielzahl von vergeblichen und uninteressanten Versuchen von Kontaktvariationen zu bringen, bei denen systematisch die erfaßbaren Bedingungen, wie Träger, Verhältnis von Hydrier- und Dehydratisierkomponente, Konzentrationsverhältnisse, Fällungstemperatur und Fällungsgeschwindigkeit variiert wurden, soll hier nur kurvenmäßig das Verhalten verschiedener Kobaltmischkontakte im Syntheseofen während einer Zeit von je 30 - 40 Tagen dargestellt werden. Die in den Kurven auftretenden Knickpunkte geben den Zeitpunkt und die Auswirkung einer im Ofen unter Synthesetemperatur mit  $H_2$  vorgenommenen Reaktivierung an. Die Kurven geben, was die Absolutwerte der spezifischen Ausbeuten anbetrifft, keineswegs die mit diesen Kombinationen erzielbaren maximalen Ausbeuten an, sondern zeigen lediglich ein über einen größeren Zeitraum typisches Verhalten der Kontakte.

Man kann ohne weiteres die 5 angeführten Beispiele auf 2 einander gegenüberstehende Katalysatortypen zurückführen. Auf der einen Seite stehen Co-ZnO und Co-MnO, die nach verhältnismäßig kurzer Anlaufzeit ihren Höchstwert an Flüssigproduktion erreichen, um dann in ziemlich kurzer Zeit auf die Hälfte des Spitzenwertes zurückzugehen. Diese Kontakte sind gleichzeitig durch nur schwache Reaktivierungsfähigkeit mit  $H_2$  gekennzeichnet, außerdem sind sie empfindlich gegen hohe Reduktionstemperaturen. Besonders die Co-ZnO-Gemische geben bei Reduktionstemperaturen über  $280^\circ$  bereits eine starke Verringerung der spez. Ausbeute. Die tiefen Reduktionstemperaturen jedoch bedingen eine Reduktionsdauer von 3 - 4 Tagen, während man bei temperaturunempfindlichen Gemischen bei  $370 - 400^\circ$  in ebensovielen Stunden eine ausreichende Reduktion durchführen kann. Diese praktisch sehr bedeutsamen Nachteile zusammen mit der schlechten Reaktivierung veranlaßten uns, unsere Aufmerksamkeit mehr dem zweiten Typ, der durch Co-MgO, Co-ThO<sub>2</sub>, Co-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> dargestellt wird, zuzuwenden. Diese Mischungen sind durch ein bedeutend langsames Abfallen der Ausbeutekurve

im gleichen Zeitraum gekennzeichnet. Innerhalb von ca. 30 Tagen beträgt der Produktionsrückgang, gemessen an der spez. Ausbeute, nur etwa 10 - 20 % gegenüber 50 % bei dem zuerst angeführten Typ. Daneben zeichnen sich diese Katalysatoren durch eine praktisch vollkommene Reaktivierungsfähigkeit mit  $H_2$  unter Synthesebedingungen aus. Greift man einerseits den Co-ZnO-Kontakt, andererseits den Co-MgO-Kontakt heraus und betrachtet die topographischen Kristallverhältnisse bei diesen Systemen, so liegen beim ZnO durch die Möglichkeit, in 5 verschiedenen Modifikationen auftreten zu können, die Verhältnisse, was Reproduzierbarkeit anbetrifft, besonders ungünstig, während beim MgO, das nur in einer einzigen Form auftritt, die überdies mit dem CoO isomorph ist, keine strukturmäßigen Variationsmöglichkeiten vorliegen. Co-ZnO und Co-MgO sind 2 besonders extreme Fälle; schon bei den ersten Versuchen war die leichte Reproduzierbarkeit bei den MgO-haltigen Mischungen und die schwierige, von vielen Bedingungen abhängige bei ZnO offenbar. Bei Co- $U_3O_8$ -Kontakten, bei denen die Fällung getrennt erfolgte, war für die Wirksamkeit des Katalysators lediglich die Fällung des Kobalts ausschlaggebend. Im allgemeinen wurde das Co mit  $Na_2CO_3$  auf Kieselgur gefällt, und zwar umgekehrt in der Hitze bei 90 - 100°. Dabei wurde dafür Sorge getragen, daß so schnell wie möglich das gefällte basische  $CoCO_3$  aus der Salzlösung entfernt wurde und in der Wärme bei 60 - 70° in wenigen Minuten ausgewaschen.

Die Zumischung des Urans erfolgte im allgemeinen durch nasses Vermahlen von aus Uranylнитrat gefälltem Ammoniumuranat. Für die Synthesewirkung des Kontaktes ist es gleichgültig, ob das Uran wie oben beschrieben oder durch einfaches Anteigen der Co-Kieselgur-Fällung mit Uranylнитrat erfolgt. Jedoch zeigen die Co-Urankontakte, die durch Vermahlen mit Ammoniumuranat hergestellt sind, eine bedeutend größere mechanische Festigkeit als die durch Tränken mit Uranylнитrat hergestellten.

Beim Füllen von Öfen mit hoher Schichthöhe (5m und höher), die, wie sich bei unseren technischen Versuchen herausgestellt hat, wärmetechnisch günstiger liegen als solche von Schichthöhen von 2 m und darüber, ist aber ein mechanisch fester Kontakt außerordentlich wichtig.

Bei den von uns untersuchten Co-Mischkontakten hat sich herausgestellt, daß das prozentuale Verhältnis von Aktivator zu Kobalt bei allen aktiven Katalysatoren innerhalb weiter Grenzen verändert werden kann, ohne daß eine wesentliche Änderung der Wirksamkeit eintritt. Bei Co-ZnO, Co-ThO<sub>2</sub>, Co-MnO, Co-MgO bewegt sich das mögliche Zumischungsverhältnis zwischen 5 und 20 % Aktivator, bezogen auf den Gesamtkontakt, bei Urankontakten zwischen 7 und 30 %. Besonders die Urankontakte mit hohem U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Gehalt zeichnen sich durch große mechanische Festigkeit aus. Das Verhältnis Co : Kieselgur hielten wir bei der Mehrzahl unserer Kontakte konstant 1 : 1, doch wurden gelegentlich auch stärker mit Kieselgur verdünnte Mischungen untersucht. Bis zu einem Verhältnis von Co : Kieselgur = 1 : 2 konnte noch keine merkliche Verringerung der Ausbeute je Volumen Kontakt festgestellt werden. Was die Lebensdauer dieser Kontakte anbetrifft, können z.Zt. noch keine Aussagen gemacht werden, da die betreffenden Versuche erst kurze Zeit in den dampfkesselgekühlten Öfen, die allein genaue Aussagen über Kontakteigenschaften, besonders aber über die Lebensdauer erlauben, laufen.

#### Reduktion der Kontakte

Bei unseren ersten Versuchen mit Co-Kontakten hielten wir, um einen weiteren Unsicherheitsfaktor auszuschalten, die Reduktionsbedingungen konstant. Es wurde bei 280° in 30 cm langer Schicht etwa 70 - 80 Stunden mit Wasserstoff und 100-facher Belastung reduziert. Wir wählten diese Bedingung, um eine möglichst schonende Reduktion zu erreichen. Spätere systematische Versuche ergaben, daß man gleich wirksame Kontakte erhalten kann, wenn man bei Temperaturen von 320, 350, 370 und 400° arbeitet. Nur muß hier die Reduktionszeit immer mehr verkürzt werden. Hält man z.B. die Reduktionszeit konstant auf 3 Stunden, die Belastung auf 375, so erhält man mit steigenden Temperaturen einen steigenden Reduktionsgrad. Doch ist auch bei 400° keineswegs 100 %ig die Reduktion des vorhandenen Kobalts eingetreten. Der niedrigste Reduktionsgrad, gemessen an der Wasserstoffentwicklung, der reduzierten Kontakte beträgt bei 320° 15 % des vorhandenen Co, der höchste bei 55 % des vorhandenen Co bei 400°. Die anderen Werte

bewegen sich zwischen diesen Grenzen. An der katalytischen Wirksamkeit zeigen die zwischen  $320^{\circ}$  und  $370^{\circ}$  reduzierten Kontakte trotzdem keine wesentlichen Unterschiede, der bei  $280^{\circ}$  in 80 Stunden reduzierte Kontakt ist ebenfalls aktiv. Nur bei Temperaturen über  $370^{\circ}$  streuen die Aktivitäten, so daß im Labor eine Reduktion bei  $370^{\circ}$  in 3-4 Stunden bei einer Belastung von 375 als Standardbedingung eingehalten wurde. Alle bei den Reduktionsversuchen angegebenen Temperaturen wurden im Aluminiumblock gemessen. Die Reihenversuche über die Reduktion wurden mit einem Co-ThO<sub>2</sub>-MgO-Mischkontakt, der Co : Kieselgur im Verhältnis 1 : 2 enthielt, angestellt.

### Allgemeines über Kontaktherstellung

Was die Fällungsbedingungen anbetrifft, unter denen es uns gelang, wirksame Katalysatoren zu erzeugen, so läßt sich nachträglich und unter Einbeziehung von Versuchen, die an anderer Stelle ausgeführt wurden, sagen, daß entweder schnelle Fällung bei  $90 - 100^{\circ}$  und dabei gleichzeitig möglichst schnelle Entfernung der gefällten basischen Karbonate von der verbleibenden konzentrierten Salzlösung (innerhalb von wenigen Minuten soll ein trockener, ausgewaschener Filterkuchen der Kontaksubstanz vorliegen), oder langsame Fällung bei Zimmertemperatur verbunden mit Dekantieren bei  $20^{\circ}$  zu aktiven Körpern führt. So verschieden beim ersten Betrachten die Bedingungen erscheinen, haben sie doch eines gemeinsam, nämlich die Darstellung nicht gealterter basischer Karbonate, aus denen dann ebenfalls nicht gealterte, d.h. energiereiche oder "aktive" Oxyde oder Metalle hergestellt werden können. Während aber bei der Fällung aus heißer Lösung leicht inaktive Produkte entstehen können, weil innerhalb von Minuten die Fällung und das Auswaschen beendet sein müssen, kommen hier leichter Fehlschläge vor als bei dem Arbeiten bei Zimmertemperatur, bei der mindestens ebenso viele Stunden wie oben Minuten zur Verfügung stehen. Es soll nun noch für beide Fällungsarten für von uns als hochwirksam gefundene Katalysatoren je ein Beispiel gegeben werden.

1.) WK 925. Zusammensetzung: 40 % Co  
 40 % Kieselgur  
 20 %  $U_3O_8$   
 ca. 0,01 % Na

Ausgangsmaterial:  $Co(NO_3)_2 + 6 H_2O$  (Schering p.a.)  
 $UO_2(NO_3)_2 + 6 H_2O$  (Schuchardt)  
 Kieselgur (Deutsche Kieselgurwerke AG)  
 Soda (Merck, p.a.)  
 Konzentration der Lösungen: 15 %

Bei Zimmertemperatur wird zu der Kobaltnitratlösung, in der die Kieselgur suspendiert ist, unter lebhaftem Rühren im Laufe von ca. 5 Stunden eine Sodälösung gegeben, so daß am Ende der Fällung etwa 10 % über die berechnete Menge Soda vorliegen.

Die Fällung des Urans erfolgt getrennt, indem zur Uranyl-nitratlösung 20 %ige Ammoniaklösung bis zur vollständigen Fällung zugesetzt wird. Das ausgefällte Ammoniumuranat wird durch mehrfaches Dekantieren bei 20° mit destilliertem Wasser von der Hauptmenge des Ammoniumnitrat befreit und dann mit dem sorgfältig bei 20° dekantierten und zuletzt mehrfach auf der Nutsche gewaschenen Kobaltkarbonat-Kieselgurgemisch einige Stunden auf einer Porzellan-Yugelmühle vermahlen.

Der Kontaktbrei wird auf Aluminiumbleche gestrichen und bei 100 - 120° getrocknet. Das getrocknete Produkt hat in ca. 1 cm großen Würfeln ein Schüttgewicht von 0,45. Es ist mechanisch fest und gegen Abrieb widerstandsfähig.

Spez. Ausbeute über 50 Tage:  $96 \text{ g/m}^3$  (erzielt im kleinen Laborofen).

Kontakt Nr. 1580

Zusammensetzung: 40 % Co  
 30 %  $U_3O_8$   
 30 % Kieselgur  
 0,01 % Na

Herstellung wie oben, Schüttgewicht = 0,7

mechanisch noch bedeutend fester als WK 925

Spez. Ausbeute über 50 Tage: 97 g/m<sup>3</sup> (erzielt im kleinen Laborofen).

WK. 1 111

Zusammensetzung: 46,5 % Co  
7,0 % MgO  
46,5 % Kieselgur

Ausgangsmaterial: wie bei WK 925, analysenreine Reagenzien.

Kieselgur (Ver. Deutsche Kieselgurwerke, 4S)

Die Fällung erfolgt in ca. 2 Minuten bei 95 - 100° aus den 10-%igen Lösungen, indem man zur Sodalösung die Lösung von Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zufließen läßt. Die Kieselgur wird nachträglich eingerührt. Das Auswaschen erfolgt auf der Nutsche bis zum Ausbleiben der Nitratreaktion bei 90 - 100° C. Das Absaugen des letzten Waschwassers muß möglichst weitgehend sein, so daß schon ein trockener Filterkuchen in den Trockenschrank kommt, so bei 120° C das restliche Wasser vertrieben wird.

Spez. Ausbeute über 40 Tage: 90 - 100 g/m<sup>3</sup> bei 55-60 % Kontraktion (im Eisenlaborofen)

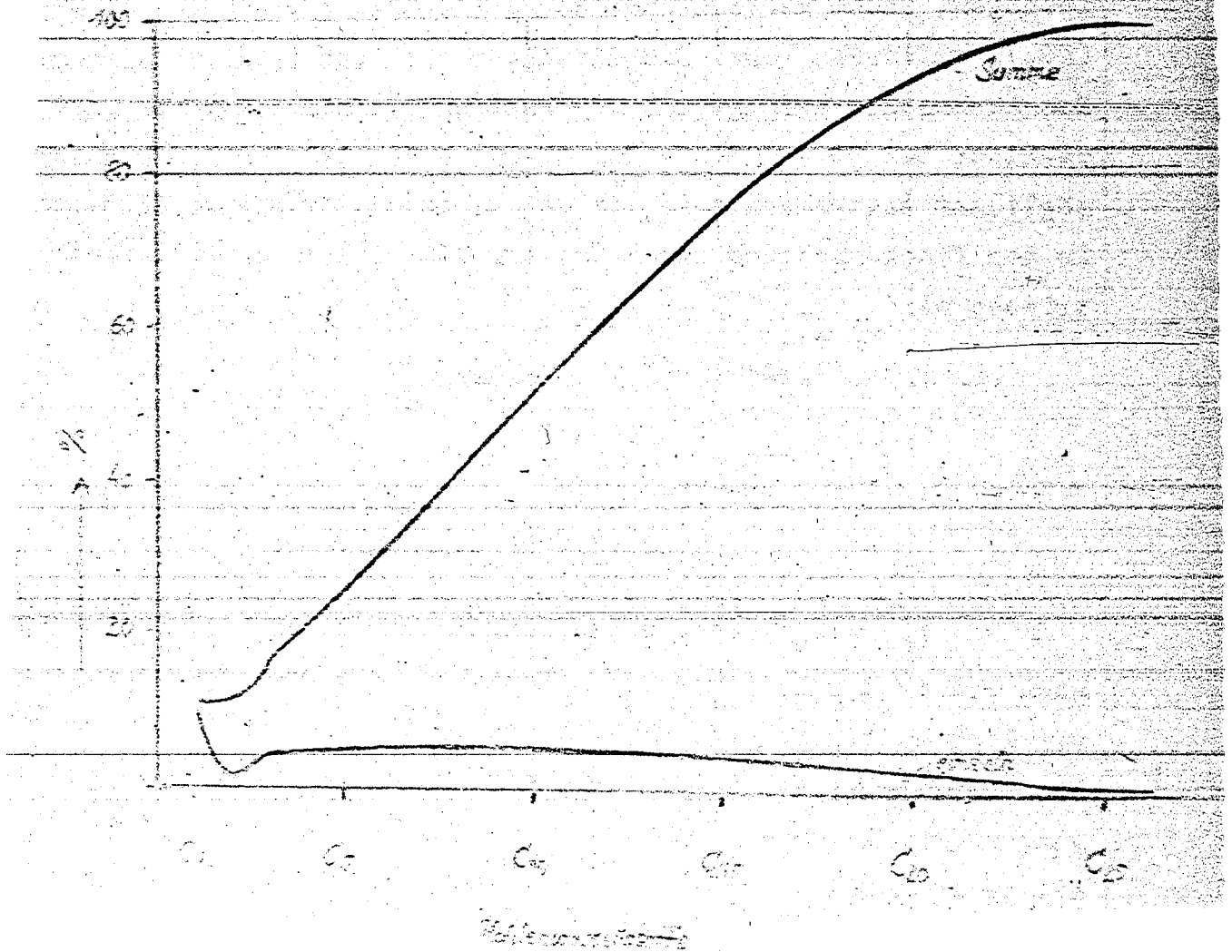
Versuche zur Reaktivierung im Ofen

Da, wie bereits weiter oben erwähnt, nach etwa 30 - 50 Tagen auch bei in der Leistung guten Kontakten die spezifische Ausbeute merklich zu sinken beginnt, versuchten wir auf verschiedenen Wegen, die ursprüngliche Leistung wenn möglich im Ofen und unter den Bedingungen der Synthese wiederherzustellen. Versuche mit Lösungsmitteln, mit denen jeweils etwa 5 - 10° unter ihrem Siedepunkt gearbeitet wurde, brachten folgende Ergebnisse:

<u>Xylol</u>	<u>Trichloräthylen</u>	<u>Dioxan</u>
von 8 Versuchen	von 13 Versuchen	von 7 Versuchen
8 mal Reaktivierung	10 mal Reaktivierung	7 mal Reaktivierung
	3 mal Aussetzen der Synthese nach der Behandlung	

190000235

Verteilung der Kohlenwasserstoffe



Der Nachteil der Behandlung mit Flüssigkeiten ganz allgemein liegt darin, daß die Ofentemperatur geändert werden muß; daneben werden lockere, Kieselgurreiche Kontakte leicht mechanisch angegriffen, so daß Staub entsteht und der Widerstand im Ofen erhöht wird.

Die Reaktivierung des Kontaktes mit Wasserstoff hat demgegenüber den Vorteil, daß die Temperatur des Ofens nicht verändert zu werden braucht. Bereits die normale Ofentemperatur von 180 - 200° C, genügt, um dem Kontakt im Laufe von 24 Stunden seine volle Wirksamkeit wiederzugeben. Temperaturerhöhung bei der Reaktivierung bis 250° C beschleunigt den Prozeß, ebenso eine starke Belastung mit Wasserstoff. Wird der Wasserstoff etwa mit der Belastung 1 : 300 gefahren, so erreicht man bei 200° C in etwa 12 Stunden schon die Anfangsaktivität wieder. Das im Kontakt festgehaltene Paraffin wird dabei zum großen Teil zu flüssigen Produkten abgebaut. Versendet man aber unter sonst gleichen Bedingungen mit Wasserdampf gemischten Wasserstoff, so unterbleibt die Krackung und das Paraffin wird als solches abgegeben. Reaktivierung mit reinem Wasserdampf ließ sich im Labor ebenfalls unter Abscheidung von Paraffin erfolgreich durchführen, stieß jedoch im halbtechnischen Maßstab auf Schwierigkeiten.

#### Art der Produkte

Führt man den Kontakt auf Flüssigproduktion und versucht sich ein ungefähres Bild von der Verteilung der Molekulargrößen zu machen, so ergibt eine Siedeanalyse den ersten Überblick. Prinzipielle Unterschiede bei verschiedenen zusammengesetzten Co-Kontakten gleicher Aktivität konnten bei der gleichen Fahrweise nicht beobachtet werden. Die beigeheftete Siedekurve zeigt etwa den normalen Siedeverlauf. Im Laufe mehrerer Wochen zeigt sich, wenn man den Kontakt, wie es üblich ist, allmählich bei immer höheren Temperaturen fährt, um die Produktionshöhe zu halten, eine leichte Verschiebung nach der Richtung des Leicht siedenden.

Da bei der Siedeanalyse bei gewöhnlichem Druck gearbeitet wurde, mußte bei ca. 300 - 320° C die Destillation unterbrochen werden, um eine zu weitgehende Krackung zu vermeiden. Der verbleibende



Siederückstand besteht in der Hauptsache aus festen Kohlenwasserstoffen vom Schmelzintervall von  $20 - 50^{\circ}$ . Die C-Zahlen der Rückstände bewegen sich zwischen  $C = 20 - 22$ , die Molekulargewichte betragen etwa  $280 - 310$ . Die im Rohr verbleibenden noch höhermolekularen Paraffine, die nur durch Extraktion mit Lösungsmitteln zu gewinnen sind, haben Schmelzpunkte von  $70 - 90^{\circ}C$ . Die C-Zahlen der Produkte sind 26 und größer als 26.

Eine Übersicht über die Verteilung der einzelnen Kohlenwasserstoffe auf Rückseite 16. Einzig auffallend bei der sonst stufenlosen Verteilung ist das Fehlen von  $C_2$ .

Der Olefingehalt der Syntheseprodukte hat innerhalb der einzelnen Fraktionen einen gewissen Gang in dem Sinne, daß die niedersiedenden Anteile relativ mehr Ungesättigte enthalten als die höhersiedenden Anteile. Außerdem ist der gesamte Gehalt an Ungesättigten wie bekannt abhängig vom Kontakt, dem Wasserstoffgehalt und der Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases. Ein Beispiel für die Verteilung der Ungesättigten bei einem  $Co-ThO_2$ -Kontakt gibt die folgende Tabelle:

Fraktionen von Produkt Kontakt 4020, $Co(22\% ThO_2)$ , Versuch vom 22.11.38 Ofen 3	2 cm <sup>3</sup> verbrauchen n/10 cm <sup>3</sup> Bromid- Bromat-Lösung	% Olefine
55 - 100	73,0	24,0
100 - 125	65,0	24,3
125 - 150	54,0	22,5
150 - 175	26,0	11,8
175 - 200	20,7	10,2
200 - 225	12,5	7,3
225 - 250	8,0	4,6
250 - 275	5,5	3,8
275 - 305	6,0	4,0

190000238

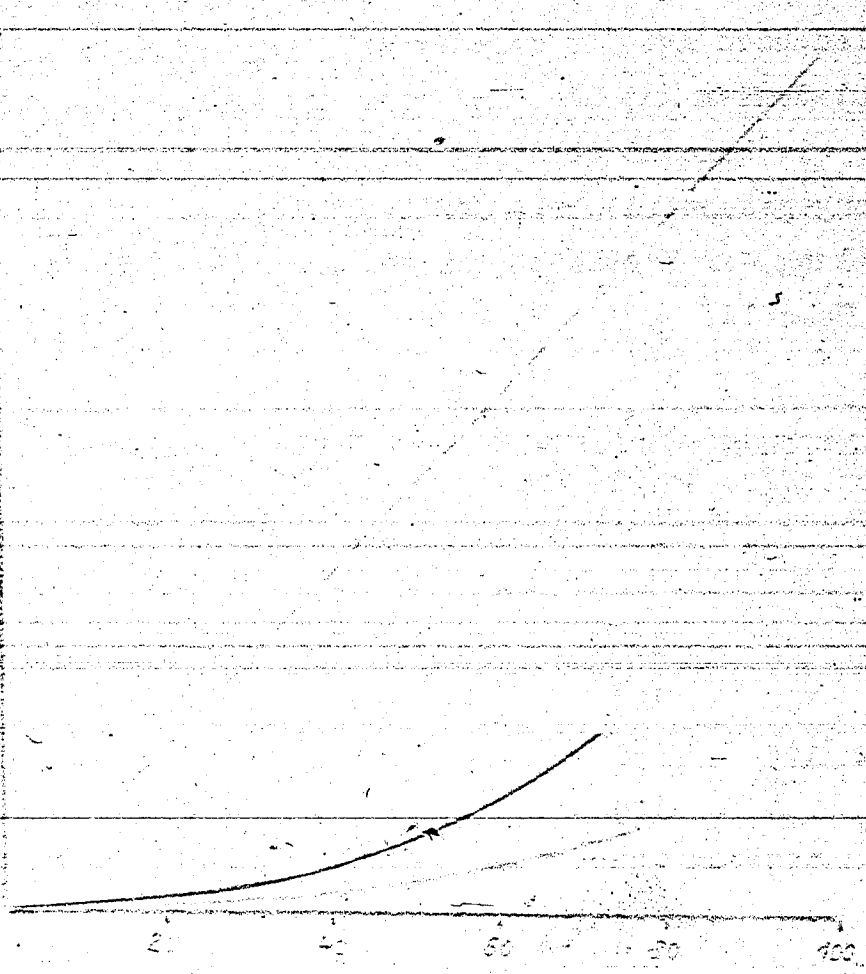
Standardabweichung

Ordnung 15 15 5 Kontakt 4200 Temp. 179-194° Versuch ab 22.12.38

4200 179-194

4200 179-194

$\frac{dC_{H_2}}{dt}$



% CO - Konzentration

### Einfluß der Kontaktdrohrdurchmesser

In der Erkenntnis der ausschlaggebenden Bedeutung der Temperatur und Wärmeabfuhr für die Synthese und besonders im Hinblick darauf, daß bei den technisch angewandten Rohrdurchmessern die Kontakttemperatur keineswegs überall gleich und gleich der Außentemperatur des Kühlmittels ist, wurden zunächst Versuche ohne innere Temperaturmessungen im Kontakt in dampfkesselgekühlten Eisenrohren mit verschiedenen Durchmessern angestellt. Das Ergebnis dieser Versuche ist aus dem Bild zu ersehen. Der Methangehalt ist in Abhängigkeit vom CO-Umsatz aufgetragen. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß der Methangehalt des Endgases bei gleichem CO-Umsatz mit steigendem Rohrdurchmesser stark zunimmt. Da die Versuche alle unter gleichen Bedingungen mit Kontakt-Nr. 1 III vorgenommen wurden, kann nur die mit zunehmendem Rohrdurchmesser immer schlechter zu beherrschende Temperatur die Ursache sein. Wie an anderer Stelle angeführte Versuche zeigen, bei denen die Temperatur auch im Kontakt einwandfrei gemessen und geführt werden konnte, genügen, wenn man einen aktiven Kobaltkontakt an der Grenze seiner höchsten Flüssigproduktion fährt, schon 5° C Temperaturüberhöhung, um die Flüssigausbeute stark zu Gunsten der Methanbildung zurückgehen zu lassen.

### Temperaturmeßversuche im Kontakt

Für die Temperaturmessungen im Kontakt benutzten wir Eisen-Konstantan-Thermoelemente aus 0,4 mm starkem Draht. Der Körper der Elemente war mit dünnem Pythagorasrohr überzogen und nur die Lötstelle selbst war frei. Für die meisten Messungen wurden Mehrfachelemente benutzt, d.h. an einem Eisendraht wurden mehrere Konstantandrähte angelötet und das ganze in den auszumessenden Kontaktraum eingeführt. Da wir die Temperaturen auch schreibend mit Hilfe von Multithermographen verfolgten, wurden meist 6 Meßstellen auf ein Kontaktdrohr verteilt. Das Anzeigeinstrument hatte eine Empfindlichkeit von 0,1 M.V. = 2° C, so daß Temperaturunterschiede von 1° C noch bequem ablesbar waren. Eine solche Messung im Glasrohr des kleinen Laborofens.

bei der 6 Meßstellen auf eine Länge von 40 cm verteilt hintereinandergeschaltet waren, ergab folgendes:

Bei Beginn der Versuche in den ersten 6 Stunden ist die Temperaturdifferenz größer als  $30^{\circ}$ . Am ersten Tage  $16^{\circ}$ , am 10. Tage  $12^{\circ}$ , am 50. Tage  $6^{\circ}$ . Die gemessene Übertemperatur ist außerordentlich empfindlich gegen jede Änderung der Versuchsbedingungen. Herabsetzen der Gasmenge bewirkt ein Kleinerwerden der Temperaturdifferenz, Erhöhen der Belastung bewirkt Vergrößerung der Temperaturdifferenz. Numeriert man die Meßstellen vom Gaseingang beginnend von 1 - 6, so ist bei Beginn der Versuche 1 die Stelle der höchsten Temperatur, nach etwa 10 Tagen rückt 2 an den Platz von 1. und nach 50 Tagen, als der Versuch abgebrochen wurde, zeigte 3 die höchste Temperatur im Kontaktrohr an. Die heißeste Stelle im Reaktionsraum wandert im Laufe von Wochen durch den Kontakt. Gleichzeitig wird die Temperaturdifferenz zwischen den einzelnen Meßstellen kleiner. Während sich zunächst die Hauptreaktion bei 1 und 2 abspielt und die übrigen Thermoelemente nur wenig höhere Temperatur als die des Aluminiumblocks zeigen, ändert sich das mit zunehmender Versuchsdauer in dem Sinne, daß in dem Maße, wie die Gesamtdifferenz kleiner wird, die kälteren Kontaktstellen bei 3 - 6 sich unter Temperaturerhöhung an der Reaktion stärker beteiligen. Während zu Beginn der Versuche jede Änderung der Bedingungen sich auch stark im Verlauf der Temperaturen im Kontakt spiegelt, so daß z.B. eine Belastungserhöhung um 10 % oder die Erhöhung der angelegten Blocktemperatur um  $1^{\circ}$  C bereits die Temperaturunterschiede im Glasrohr um ca.  $5^{\circ}$  C erhöhen, wird diese Wirkung im Laufe der Zeit immer kleiner, um schließlich völlig zu verschwinden. Schließlich bewirkt eine Erhöhung der Außentemperatur später nur noch ein Mitgehen der Kontakttemperatur, nicht aber eine Vergrößerung der vorhandenen Temperaturdifferenzen im Glasrohr. Auf Erhöhung der Belastung reagiert dann der Kontakt, der in diesem Zustand noch immer ca. 90 % seiner Höchstaussbeute liefert, überhaupt nicht mehr. Das spätere Ausbleiben der anfänglich zu beobachtenden Temperaturdifferenzen ist sehr wahrscheinlich durch Bedeckung des Kontaktes mit hochsiedendem Öl bedingt. Wenn man durch Behandeln mit Wasserstoff oder Lösungsmitteln das Paraffin entfernt, so zeigt der

Kontakt wieder das Verhalten wie bei Beginn des Versuches. Solange der Kontakt noch einigermaßen trocken ist, bewirkt eine Erhöhung der Außentemperatur jedes Mal, daß, gleichgültig wo sich die Stelle der höchsten Temperatur vorher befand, diese wieder nach 1, d.h. an den Anfang der Kontaktschicht, rückt, der dem Gaseingang zunächst liegt. Das bekannte Aktivwerden des Kontaktes bei Erhöhung der Temperatur spiegelt sich also auch bei dieser Messung wieder. Die Versuche wurden bei Belastung 100 und einer Temperatur von  $190^{\circ}\text{C}$ , die konstant gehalten wurde, gefahren.

Naturgemäß war es praktisch weit wichtiger, die Temperaturverhältnisse im wassermantelgekühlten Eisenrohr, wie es als Bauelement im technischen Versuch als Röhrenofen gefahren wird, kennenzulernen. Im 15-mm-Rohr fanden wir mit Kontakt 1 lll bei Belastung 150 als größte Temperaturdifferenz  $8^{\circ}\text{C}$ , die nach 2 Tagen bereits auf  $4^{\circ}\text{C}$  zurückging. In dieser Zeit waren im Glasrohr die Temperaturdifferenzen noch  $16^{\circ}\text{C}$ . Dieser Unterschied zeigt sich auch, wie schon anfangs erwähnt, in der Gasausnutzung der Öfen. So ist z.B. bei einer spez. Ausbeute von  $71\text{ g Öl/m}^3$  die Umsatzausbeute im Glasrohr  $91\text{ g Öl/m}^3$ , d.h., schon bei der niedrigen spez. Ausbeute von  $71\text{ g}$  ist noch mehr an  $\text{CH}_4$  gebildet worden als an Flüssigkeit als Folge der schlechten Temperatur-Wärmeverhältnisse im Glasrohr.

Dagegen ist beim Eisenrohr bei einer spez. Ausbeute von  $106\text{ g}$  die Umsatzausbeute  $165\text{ g}$ , d.h., das den Ofen verlassende Endgas enthält relativ wenig Methan und kann noch weiter ausgenutzt werden.

Ein vollkommen anderes Bild ergab eine thermische Durchmessung eines 25 mm Eisenrohres, also eines Rohrdurchmessers, der sich für die Synthese aus Gründen der schlechten Wärmeabfuhr als zu groß erwiesen hat. Der Ofen war einer der dampfkesselgekühlten großen Laboröfen. Er wurde bei  $170^{\circ}\text{C}$  Heiztemperatur mit Belastung 100 angefahren. Unmittelbar nach dem Anfahren zeigt Meßsteller 2 (Meßstelle von oben nach unten) eine mehr als  $100^{\circ}\text{C}$  höhere Temperatur. Die genaue Temperatur konnte nicht gemessen werden, da sie außerhalb des Meßbereiches des Registrier- und Anzeigeelementes lag. Die Zone der starken Überhitzung wandert bei der angegebenen Belastung mit einer Geschwindigkeit von ca.  $2\text{ mm/h}$  in Richtung des Gasstromes. Unter

diesen Umständen artete die Synthese, wie die untenstehende Restgasanalyse ergibt, fast quantitativ in eine Methanbildung aus.

CO <sub>2</sub>	19,5 %	
O <sub>2</sub>	0,0 %	
H <sub>2</sub>	15,5 %	
CO	1,5 %	
Zn	0,0 %	(Zn = relatives Maß für höhere KW.)
CH <sub>4</sub>	47,5 %	
H <sub>2</sub>	16,0 %	

Die Berieselung des Kontaktes mit einer hochsiedenden  
Fraktion des Syntheseproduktes

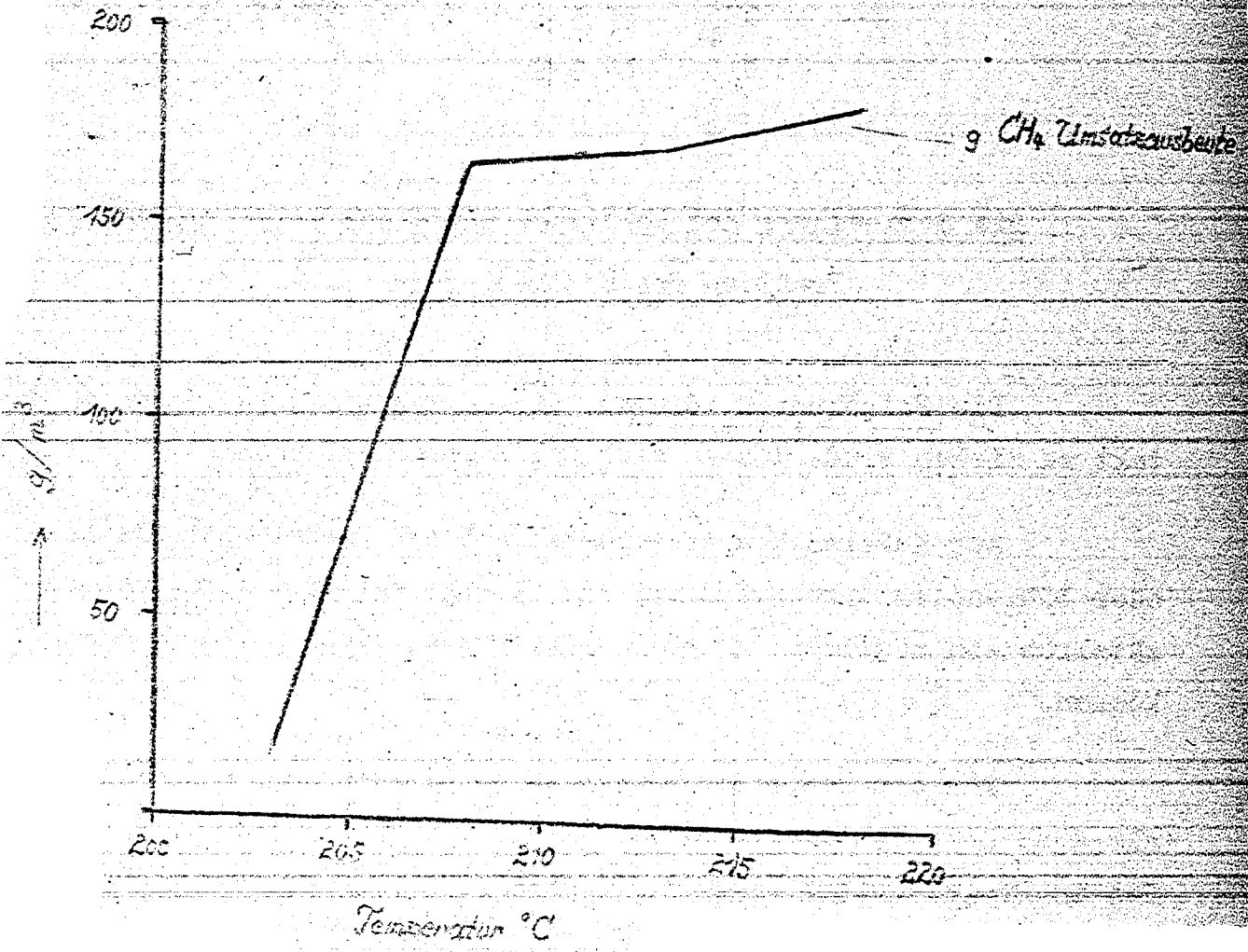
Die Folgerungen, die aus diesen Temperaturmessungen im Kontakt zu ziehen sind, lassen sich dahin zusammenfassen:

Zur äußeren Temperaturbeherrschung, wie sie bei Platten- oder Röhrenöfen durch verdampfendes Wasser erreicht wird, muß zusätzlich ein möglichst guter Temperatenausgleich in den Kontaktraum kommen.

Für den Temperatenausgleich im Rohr, sowohl über die Länge als auch über den Querschnitt, kam bisher im wesentlichen nur das Gas in Frage. Obiger Versuch und Versuche und Rechnungen an anderen Stellen dieses Berichtes zeigen, daß Rohrdurchmesser von 15 mm unter den gegebenen Verhältnissen gerade noch zulässig sind. Sehr erwünscht wäre aber die Möglichkeit, größere Kontaktrohrdurchmesser zulassen zu können. Es handelt sich also darum, da sich das Gas allein für den Wärmetransport zur temperaturkonstanten Wand für diese Wünsche als unzureichend erwiesen hatte, ihm durch Zusatz einer Flüssigkeit eine größere Wärmekapazität zu geben. Der Versuch zeigte, daß schon bei Zusatz von sehr kleinen Ölmenngen eine völlig befriedigende Wärmeleitung im Ofen möglich ist:

Das gleiche obige 25-mm-Rohr wurde mit 720 cm<sup>3</sup> W.I. 1 III gefüllt und pro Stunde mit 20 cm<sup>3</sup> Öl (Siedeintervall 200 - 250° C)

190000243



berieselt. Der größte meßbare Temperaturunterschied im Rohr betrug um  $2^{\circ}$  bei Belastung 100. Die spez. Ausbeute war etwa  $100\text{g}/\text{m}^3$ , die Umsatzausbeute ca.  $165\text{g}/\text{m}^3$ . Das besagt, daß durch die einfache Berieselung ein Ofen, der sonst überhaupt nur Methan lieferte, mit praktisch brauchbarer Ausbeute bei guter Gasausnutzung gefahren werden konnte.

Wie außerordentlich eng die Möglichkeiten begrenzt sind und wie wichtig wenige Grad schon für die Synthese sind, zeigte ein anderer Versuch, der erst durch die völlige Beherrschung der Temperatur, durch Berieselung in Kombination mit temperaturkonstanten Öfen durchführbar wurde.

Es gelangte wieder W.E. 1 III zur Anwendung. Berieselung  $20\text{ cm}^3/\text{h}$  auf  $720\text{ cm}^3$  Kontakt. Bei  $203^{\circ}\text{C}$  ist die Umsatzausbeute für Methan noch mit  $17\text{ g}/\text{m}^3$  durchaus erträglich. Schon  $5^{\circ}\text{C}$  höher findet mit  $165\text{ g}/\text{m}^3\text{ CH}_4$  fast quantitative Methanbildung statt. Die beigezeichnete Kurve zeigt den Methangehalt in Abhängigkeit von der Temperatur. Umgekehrt zeigte eine große Reihe von Versuchen mit trockenen Kontaktrohren, die durch Temperaturüberhöhung in Methanbildung übergegangen war, daß durch vorübergehende Berieselung, durch "Geben" einer Spritze, die normale Flüssigproduktion wieder hergestellt wurde. Da es aber technisch notwendig ist, den Kontakt stets an der Spitze der Flüssigproduktion zu fahren, liegt es auf der Hand, daß jede Verbesserung der Temperaturführung im Kontakt eine Verbesserung der Gasausnutzung bedeutet.

Es soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß ein Höhergehen in der Belastung als 100 nach unseren ersten Versuchen bei einer Ölberieselung in Laboratorien schwierig war. Wird dem Ofen mehr Gas zugeführt, so geht es, weil örtliche Überhitzung weitestgehend vermieden wird, unumgesetzt wieder heraus, während der gleiche Kontakt, wenn er ohne Berieselung gefahren wird, während der ersten 20 - 30 Tage sonst Belastungen bis ca. 150 umsetzt. Nach dieser verhältnismäßig kurzen Zeit, während der sich der Kontakt selbsttätig mit hochsiedendem Öl bedeckt, muß dann ohnehin in Laboratorien die Gasbelastung auf 100 zurückgenommen werden.



Demgegenüber bietet die Anwendung der Berieselung im temperaturkonstanten Ofen bei der K.W.-Synthese eine Menge von Vorteilen, von denen einige hier angeführt werden sollen:

- 1.) Anwendung größerer Rohrdurchmesser, dadurch billigerer Ofenbau.
- 2.) Die Methanbildung ist geringer, da örtliche Überhitzung vermieden wird (die Methanbildung findet hauptsächlich an den heißesten Kontaktstellen statt). Dadurch geringere CO-Verluste.
- 3.) Durch das Umlauföl findet dauernde Reinigung des Kontaktes von Paraffin statt, dadurch werden Verstopfungen vermieden. Dadurch gleichmäßige Gasverteilung bis zum Ausbau des Kontaktes.
- 4.) Erhöhung der Lebensdauer des Kontaktes durch Vermeiden von Überhitzung.
- 5.) Während des Betriebes plötzlich auftretende Methanbildung kann in kurzer Zeit durch Erhöhen der Umlaufölmenge oder Senken der Öltemperatur behoben werden, d.h. ein leichteres Fahren der Öfen.

### Zum Reaktionsmechanismus der K.W.-Synthese

Die bei der Kohlenwasserstoff-Synthese mit Co- und Ni-Kontakten herausgefahrenen Syntheseprodukte bestehen praktisch aus unverzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen vom Methan bis zu den festen Paraffinen. Sie sind teils gesättigter, teils ungesättigter Natur. Soweit Unterschiede zwischen den verschiedenen Syntheseprodukten festzustellen sind, erstrecken sich diese hauptsächlich auf die Verteilung der Kohlenwasserstoffe (gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe), sowie auf das Verhältnis gesättigter zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

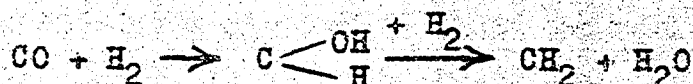
Daß der Aufbau der Kohlenwasserstoffe bei der Fischer-Synthese über Methylen und eine Methylen-Polymerisation geht, darüber sind sich die meisten Bearbeiter dieser Synthese einig. Wie sich Methylen aus CO bildet, darüber gehen allerdings die Meinungen auseinander.

Fischer selbst schreibt in einer Arbeit zum Mechanismus der K.W.-Synthese in der "Brennstoff-Chemie" 13, Seite 428 (1932) u.a.:

".....Spätere eingehendere Untersuchungen über den CO-Zerfall an den Metallen der Eisengruppe bestätigten dann die Existenz dieser Carbide. Es bleibt zunächst unentschieden, ob es sich um Verbindungen vom Typus des Zementits  $Fe_3C$  oder um kohlenwasserstoffreichere, unbeständige Carbide handelt."

Der weitere Verlauf der Reaktion soll sich nach Fischer so abspielen, daß der Carbidkohlenstoff durch den  $H_2$  in Form von  $CH_2$  Radikalen herausgelöst wird. Diese Radikale unterliegen dann der Polymerisation und schliesslich der Hydrierung zu fertigen Kohlenwasserstoffen.

Bei Co- und Ni-Kontakten dürfte die Bildung von  $\text{CH}_2$  aus CO am einfachsten durch eine CO-Hydrierung gemäß nachstehenden Reaktionsgleichungen zu erklären sein:



Die Möglichkeit zu einer solchen Reduktion ist bei der Annahme gegeben, daß CO sich mit seinen freien Valenzen an den Kontakt unter Bildung einer labilen Zwischenstufe addiert.

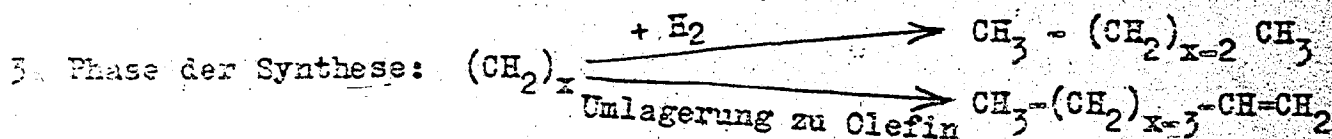
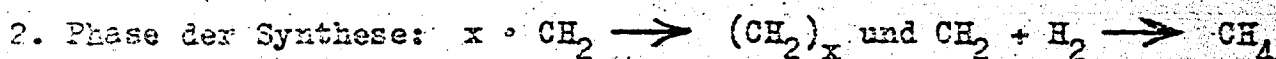
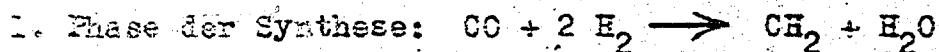
Die Tatsache, daß  $\text{CO}_2$  nicht direkt in höhere Kohlenwasserstoffe übergeführt werden kann, wird unter diesen Umständen klar. Ebenso wie eine Bildung von Methylen aus  $\text{CO}_2$  so gut wie unmöglich ist, kann die Bildung von Methan aus  $\text{CO}_2$  nicht über Methylen vor sich gehen.

Bildet sich Methylen bei der Synthese intermediär, so muß es, da es wie jedes Radikal für sich nicht existenzfähig ist, sich zu stabilisieren suchen. Hierfür stehen ihm bei den Bedingungen der K.W.-Synthese 2 Wege offen:

- 1) Die direkte Vereinigung mit Wasserstoff unter Bildung von Methan und
- 2) die Polymerisation zu Ketten.

Kettenabbruch dürfte nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit durch  $\text{H}_2$ -Addition und durch Stabilisation der Ketten durch Umlagerung zu Olefinen erfolgen.

Die ganze Fischersynthese läßt sich danach durch folgende Teilreaktionen charakterisieren:



Die von Hyddleton gemachte Annahme, daß sich primär aus CO über Methylen ausschliesslich Olefine bilden, die dann in sekundärer Reaktion teilweise in gesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen, dürfte den Verhältnissen der Praxis nicht gerecht werden (siehe hierzu Öl und Kohle, Jahrg. 14, S. 656, 1938).

Das Verhältnis des Kettenabbruches durch Hydrierung und Olefinbildung ist, wie die Praxis lehrt, ein wechselndes. Aus den ganzen Produktuntersuchungen geht weiter hervor, daß der Olefinanteil in den einzelnen Fraktionen eines Syntheseproduktes durchweg in Richtung der höher siedenden Fraktionen abnimmt. Diese Feststellung lässt sich so erklären, daß für die Anteile mit zunehmender Kettenlänge eine zunehmende Verweilzeit im Ofen vorgelegen hat, und damit auch die Möglichkeit zur Hydrierung grösser gewesen ist.

Die wichtigste der Teilreaktionen der Kohlenwasserstoff-Synthese "die  $\text{CH}_2$ -Polymerisation" wird beherrscht:

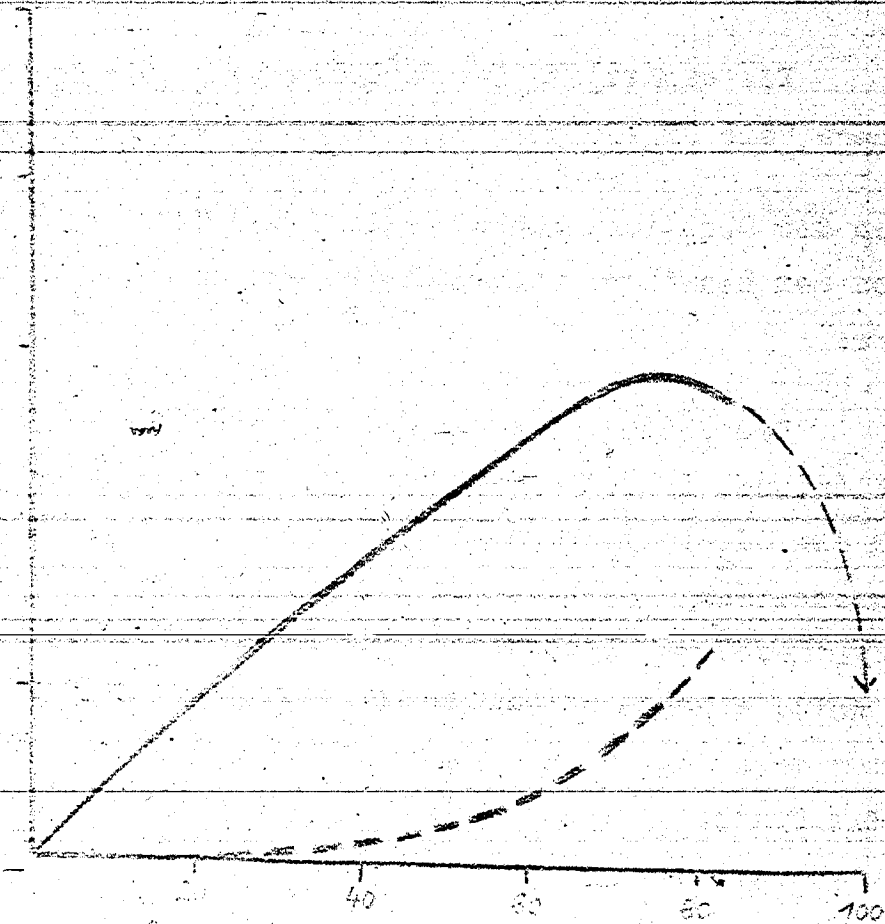
- 1) von der Reaktionsgeschwindigkeit der Methylenbildung,
- 2) von den Reaktionsgeschwindigkeiten der kettenbrechenden Reaktionen.

Die Geschwindigkeit der  $\text{CH}_2$ -Bildung und die Konzentrationsverhältnisse, in denen Methylen bei der Synthese auftritt -und dadurch die  $\text{CH}_2$ -Polymerisation- werden durch die Faktoren Synthesegas-Zusammensetzung, Synthesegas-Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur und Synthesedruck beherrscht. Die Paraffinbildung geht unter Druck sehr weit, erhöhte Strömungsgeschwindigkeit gibt dünnere Produkte, und man macht weiter die Beobachtung, daß mit steigender Temperatur das Syntheseprodukt sich in Richtung Niedrigsiedendes verschiebt und umgekehrt mit fallender Temperatur in Richtung Paraffin.

190000248

Kontakt-Rohr  $\phi = 15$  Kontakt 3930 Temp.  $182 - 205^\circ$

CO in CH<sub>4</sub>  
CO in CH<sub>4</sub>



% Gesamt CO-Umsatz

Versuch	Synthesegas	Verhältnis CO : H <sub>2</sub>	Produktzusammensetzung		
			flüssige KW		Paraffine %
			35-200°C %	200-320°C %	
Ofen Nr. 1, Kontakt: 4208 (Co, 15% MgO) Temp.: 185-191° Raumgeschwindigkeit: 125	Methanol- frischgas	1 : 2.5	46.4	35.6	18
Ofen Nr. 12, Kontakt: 4208 (Co, 15% MgO) Temp.: 170° Raumgeschwindigkeit: 125	Methanol- frischgas	1 : 2.5	29.5	33.2	37.3

Die Synthese in der Praxis bei einer bestimmten Temperatur durchzuführen, ist nicht möglich, da die Aktivitätsverhältnisse eines Kontaktes bei einer Temperatur nicht konstant bleiben. Man ist dadurch gezwungen, mit der Temperatur im Laufe der Zeit höher zu gehen. Die Folge davon ist, daß sich die Zusammensetzung des Syntheseproduktes während der Kontaktlaufzeit etwas ändert.

Das bei der Synthese primär entstehende Methylen polymerisiert nicht völlig zu Ketten, sondern geht auch teilweise in Methan über. Ebenso wie die Reaktionsgeschwindigkeit der Methylenbildung und die der Methylenpolymerisation temperaturunabhängig sind, ist auch die der Methanbildung temperaturunabhängig. Wird die Geschwindigkeit der CH<sub>4</sub>-Bildung gleich der Geschwindigkeit der CH<sub>2</sub>-Bildung, so wird die Sättigerische Methanreaktion als Grenzfall der eigentlichen Kohlenwasserstoff-Synthese erreicht. In diesem Zusammenhang interessiert ganz allgemein: Wie ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanbildung mit wachsender Reaktionsgeschwindigkeit der Methylenbildung, oder wie verteilt sich das ungesetzte CO mit wachsendem CO-Umsatz auf höhere Kohlenwasserstoffe und Methan? Die Verteilung wurde an Hand von CO-Bilanzen bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in nebenstehender Figur dargestellt.

Diese Daten sind an frisch eingebauten Kontakten während der ersten 14 Tage Laufzeit festgestellt worden.

Beim Arbeiten in Kontaktöfen mit einwandfreier Wärmeabfuhr ist das Verhältnis höherer Kohlenwasserstoffe zu Methan lediglich von der Grösse des CO-Umsatzes und der Aktivität der Kontakte abhängig. Ist dagegen die Wärmeabfuhr des Kontaktofens nicht einwandfrei, so kommt noch dieser Faktor hinzu.

Zum Abschluss der Betrachtungen sei auf den Einfluss der Faktoren: Synthesegaszusammensetzung, Synthesegas-Strömungsgeschwindigkeit und Synthesegas-Druck, den diese auf das Syntheseprodukt ausüben, eingegangen:

Der Einfluss dieser Faktoren muß bei Richtigkeit der gemachten Annahmen unter der Voraussetzung, daß diese bei ein- und demselben Kontakt und derselben Temperatur studiert werden, folgender sein:

- 1) Je mehr Inerte das Synthesegas enthält, umso mehr Niedrigsiedendes muß bei der Synthese anfallen.
- 2) Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit muß ebenfalls in Richtung Niedrigsiedendes zielen. Gleichzeitig muß der Olefingehalt wachsen.
- 3) Steigerung des Arbeitsdruckes muß in Richtung Paraffine wirken.

Diese Ableitungen decken sich vollständig mit den Beobachtungen der Praxis.

Zu 1: Auf Grund unserer Versuche sowie aus den durch die Literatur bekannt gewordenen kann gesagt werden: Je mehr das Synthesegas vom theoretischen Verhältnis  $1 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$  zu Gunsten von  $\text{H}_2$  abgewandelt wird, umso olefinärmer wird das Produkt, und umso mehr Niedrigsiedendes fällt bei der Synthese an (Grenzfall ist reine Methanbildung). Steigerung im CO-Gehalt bewirkt olefinreichere und bis zu einem gewissen Grade paraffinreichere Produkte.

			Produktzusammensetzung				
			flüssige KW				
Versuch	Synthesegas	Verhältnis CO : H <sub>2</sub>	35- 200°C %	Brom- ver- brauch	200- 320°C %	Brom- ver- brauch	Paraffine %
Ofen Nr. 6, Kontakt: 3930 Temp.: 190-192° Raumgeschwin- digkeit: 125	Wassergas	1 : 1.2	30.4	(72.0)	22.6	(33.0)	47
Ofen Nr. 6, Kontakt 3930 Temp.: 190-192° Raumgeschwin- digkeit: 125	Methanol- frischgas	1 : 2.5	51.0	(33.8)	37.0	(10.0)	12

Zu 3: Die unter Druck anfallenden Paraffine unterscheiden sich ihrer Natur nach kaum von den bei der drucklosen Synthese anfallenden. Ein Arbeiten unter Druck begünstigt vor allem mengenmässig die Paraffinbildung. Vermehrte Paraffinbildung bei der Kohlenwasserstoff-Synthese unter Druck ist so gut wie ausschliesslich dem erhöhten Druck zuzuschreiben und ist weniger von der Natur der Kontakte abhängig.

#### Laufende Arbeiten und Versuchsprogramm

Die z.Zt. im Laboratorium laufenden Arbeiten sind darauf abgestellt:

- 1) Die Temperaturunabhängigkeit des Syntheseprozesses möglichst vollständig zu erfassen, und
- 2) den Einfluss des Druckes auf die Art der Produkte zu bestimmen.



Zu 1: Es sind Versuche im Gange, für Kontakte bestimmter Aktivität bei gegebenem CO-Umsatz die Aufteilung in Methan und flüssige Produkte zu bestimmen. Wir hoffen so, die Kurve der Methanbildung in Abhängigkeit von der Temperatur, von der wir einen Teil schon im vorliegenden Bericht zeigen konnten, vollständig festzulegen, da wir durch die Berieselung mit Öl in der Lage sind, auch bei hohen Temperaturen und aktiven Kontakten ein "Durchgehen" der Reaktion zu vermeiden.

Dann soll, ebenfalls in Zusammenhang mit den Berieselungsversuchen, die grösste technisch brauchbare Rohrweite, bei der noch eine vollständige Beherrschung der Temperaturen möglich ist, mit und ohne Aussenkühlung, gesucht werden.

Zu 2: Die Syntheserversuche unter Druck sollen vor allem die Frage klären: Gibt es spezielle Paraffinkontakte, oder ist die Menge des bei der Synthese erzeugten Paraffins lediglich eine Frage der Synthesebedingungen?

Daneben werden bei der Drucksynthese vor allem auch die Eisenkontakte auf ihre Eignung zur Benzinsynthese geprüft.

Ausserdem laufen noch Versuche, die erprobten Co-Kontakte mit Zusätzen auf Kieselgur weiter zu verfestigen. Z.Zt. werden 2 Wege verfolgt:

- 1) Verfestigung durch mechanische Verarbeitung,
- 2) Verfestigung durch Zusatz von Bindemitteln.