

31. Die Erdölsynthese.

Von Franz Fischer und Hans Tropsch.

Im Folgenden veröffentlichen wir eine zusammenfassende Darstellung der von uns entwickelte Erdölsynthese. Die beschreibt die Entwicklung und den bis zum Jahr 1928 erreichten Stand der Synthese¹⁾. In Teil I ist die Frage der für die Synthese erforderlichen Ausgangsgase behandelt, Teil II berichtet über die Synthese selbst.

I. Über die gasförmige Ausgangsstoffe für die Erdölsynthese, ihre Herstellung, Herrichtung und Reinigung.

Voraussetzung für die Benzinsynthese, ausgehend von den Gasen, ist nach unseren bisherigen Erfahrungen die Gegenwart einer ausreichenden Konzentration von Kohlenoxyd und Wasserstoff und die Abwesenheit von Kontaktgiften. Enthält das Ausgangsgas Kohlenoxyd und Wasserstoff nicht im ausreichenden Verhältnis, so kann solches durch Umsetzung, beispielsweise von Methan, mit Wasserdampf oder Kohlensäure hergestellt werden, und andererseits können die Kontaktgifte aus dem Gas durch alte und neue Maßnahmen beseitigt werden. Die Gasgemische, die an und für sich zur Verfügung stehen, sind Wassergas, ferner stickstoffhaltige Vergasungsprodukte, nämlich Generatorgas und Gichtgas und schließlich das Naturgas oder Erdgas. Über die Herstellung dieser einzelnen Gasarten brauchen wir uns hier nicht zu verbreiten. Das Wassergas kann nach Reinigung von den Kontaktgiften ohne weitere Umwandlung Verwendung finden. Es kann aber unter Umständen auch vorteilhaft sein, einen Teil des Kohle-

¹⁾ Über die weitere Ausbildung der Synthese bis zum Jahre 1930's. Franz Fischer: Über die Entwicklung unserer Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck. Brennstoff-Chem. 11,489 (1930), ds. Bd. Nr.32. Vgl. Ferner: Franz Fischer und K. Meyer: Über die Verwendbarkeit von Nickelkatalysatoren für die Benzinsynthese, Brennstoff-Chem. 12,225 (1931), ds. Bd. Nr.33. Franz Fischer und H. Koch: Neues über die Eignung von Kobaltkatalysatoren für die Benzinsynthese. Brennstoff-Chem. 12, 61 (1932). Ds. Bd. Nr.34.

oxyds mit Hilfe von Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlensäure umzusetzen, letztere zu beseitigen und auf diese Weise von Wassergas auf bekanntem Wege zu wasserstoffreicheren Gemischen zu gelangen. Nach unseren bisherigen Beobachtungen sind Gichtgas und Generatorgas nicht vorteilhaft für die Benzinsynthese. Dem Gichtgas fehlt es an Wasserstoff, bei beiden Gasen scheint im übrigen die Gegenwart des Stickstoffs mehr zu stören, als der verringerten Konzentration von Kohlenoxyd und Wasserstoff entspricht. Worauf dies beruht, wissen wir einstweilen nicht. Möglicherweise würde, sich Generatorgas, dem man Wasserstoff zugesetzt oder bei dem man einen Teil des Kohlenoxyds in solchen umgesetzt hat, dann eignen, wenn das Gas im Apparat umgewälzt werden könnte, so daß sich etwas höhere Temperaturen verwenden ließen; das muß noch versucht werden. Was nun das Kokereigas und das Erdgas angeht, so haben wir festgestellt, daß mit beiden gut gearbeitet werden kann, wenn man das darin befindliche Methan mit Wasserdampf oder Kohlensäure an einem Kobaltkontakt bei etwa 900° umsetzt.

Über die Veredlung des Gichtgases nach Art des Messerschmidt-Verfahrens wird auf eine Abhandlung aus dem hiesigen Institut unter dem Titel: „Notiz über die Gewinnung von Wasserstoff aus Gichtgas“¹⁾ verwiesen.

Möglichkeiten, das Gichtgas insofern heranzuziehen, als man das Kohlenoxyd vorübergehend unter Druck in Formiat umwandelt und dieses dann wieder zu Wassergas zersetzt, sind vorhanden (vgl. „Einwirkung von Gichtgas auf Natriumcarbonatlösungen zwecks Herstellung von Formiat“²⁾).

Schließlich bleibt natürlich auch die Möglichkeit, kohlenoxydhaltige Gase mit starkem Stickstoffgehalt durch das Linde-Verfahren zu trennen. Ferner kann das Kohlenoxyd mit Kupfersalzen herausgewaschen, wieder abgeschieden und dann mit Dampf zu Wasserstoff und Kohlensäure teilweise umgesetzt werden. Nach der Entfernung der Kohlensäure kann man dann mit dem Rest von Kohlenoxyd und Wasserstoff arbeiten. Eine fernere Möglichkeit, die im Auge behalten werden muß, ist noch die, die mit dem Linde-Verfahren zwecks Herstellung eines Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches aus Kokereigas ausgeschiedenen Gasreste, insbesondere also das

¹⁾ Ges. Abh. Kohle 8, 170.

²⁾ Ges. Abh. Kohle 8, 172.

Methan zu verwenden. Während das Stickstoff-Wasserstoffgemisch einer derartigen Anlage der Ammoniaksynthese zugeführt wird, könnte man den anderen Teil des Gases mit Wasserstoff an Kobaltkontakten umsetzen und ihn zur Benzinsynthese benutzen.

Reinigung von Kohlenoxyd- und Wasserstoffgemischen.

Obwohl man auch mit Gemischen von Kohlensäure und Wasserstoff arbeiten kann, entweder direkt oder indem man die Kohlensäure erst für sich mit Wasserstoff an Kupferkontakten reduziert (vgl. Die später geschilderten Versuche), wird es sich in der Praxis wohl immer nur darum handeln, mit Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen Synthesen auszuführen. Diese Gemische, gleich wie sie hergestellt sind, rein genug zur Synthese werden sie wohl kaum jemals sein. Die müssen dementsprechend zunächst von Schwefelwasserstoff befreit werden, dann müssen die organischen Schwefelverbindungen beseitigt werden, was wohl am besten durch ihre katalytische Umwandlung in Schwefelwasserstoff geschieht und schließlich muß der erneut gebildete Schwefelwasserstoff auch noch entfernt werden.

Reinigung von Schwefelwasserstoff.

Es scheint zweckmäßig, zunächst einige Worte über den Nachweis von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff vorzuschicken, soweit wir einige Erfahrungen darüber gesammelt haben.

Zur Erkennung von Schwefelwasserstoff wurde bisher immer Bleipapier verwendet, und zwar wurde außer Filtrierpapier, das mit Bleiacetalösung getränkt war, auch noch Filtrierpapier verwendet, das mit einer alkalischen Bleilösung imprägniert worden war. Diese alkalische Bleilösung wurde in folgender Weise erhalten. Bleiacetalösung (Platzflaschenreagenz) wurde unter Erwärmen mit soviel 5-n-Natronlauge tropfenweise versetzt, bis der zuerst anfallende Niederschlag sich wieder löste. Mit dieser sogenannten alkalischen Bleilösung wurde dann reines Filtrierpapier getränkt. Es zeigte sich nun, daß dieses alkalische Bleipapier nicht nur mit Schwefelwasserstoff, sondern auch mit Schwefelkohlenstoffdämpfen reagierte. Beweis: Alkalisches Bleipapier wurde in ein Reagenzglas gebracht, in dem sich Schwefelkohlenstoffdampf befand. Nach kurzer Zeit war das Filtrierpapier braun geworden. Schwefelwasserstoff gibt dagegen in den meisten Fällen eine grau-braune Färbung. Das alkalische Bleipapier reagiert mit dem in vom Schwefel-

wasserstoff befreiten Wassergas noch vorhandenen Schwefelverbindungen. Auch hier erhält man eine Braunfärbung; saures Bleipapier bleibt jedoch farblos.

Ferner haben wir noch folgende Reaktionen auf Schwefelwasserstoff durchgeführt. Die E. Fischersche Methylenblaureaktion wurde von uns in folgender Weise durchgeführt:

3.3 Liter des nur äußerst geringe Mengen Schwefel enthaltenden katalytisch behandelten Feingases wurde durch 1 ccm 5-n-NaOH geleitet. Dann wurde die Lösung mit konzentrierter Salzsäure im Überschuß versetzt und eine Lösung Dimethylphenylendiaminhydrochlorid in Salzsäure hinzugefügt, hierauf eine Spur Eisenchloridlösung hinzugegeben und dann mit Wasser verdünnt. Es zeigte sich eine deutliche Blaufärbung. Nach unseren Erfahrungen kann in der geschilderten Weise $\frac{1}{10000}$ mg und darunter sehr scharf nachgewiesen werden. Noch größere Mengen sind sicherlich auch noch zu erkennen. Die Reaktion mit alkalischer Bleilösung ist unter diesen Umständen nicht mehr zu bemerken. Diese Reaktion ist bei $\frac{1}{100}$ mg Schwefel noch schwach, bei $\frac{1}{1000}$ nicht mehr zu bemerken.

Es wurde versucht, eine colorimetrische Methode auf Grund der Bleifällung auszuarbeiten, und zwar sollte die Fällung verhindert werden, so daß nur Färbungen von kolloidem Bleisulfid auftraten.

Die Alkalische Bleilösung stellten wir uns durch Versetzen von 2-n-Bleiacetatlösung mit überschüssiger 5-n-Natronlauge in der Wärme auf dem Wasserbad her. Nach dem Verdünnen auf das Doppelte wurde nach einigem Stehen, nachdem sich das nicht gelöste Bleicarbonat abgesetzt hatte, filtriert. Zu 1 ccm dieser Lösung wurde 1 Tropfen dicke Gummi arabicum-Lösung zugefügt. Nimmt man zuviel Gummi arabicum, so wird dieses vom Bleisalz, ausgeflockt. Aus der mit dem Schutzkolloid versehenen Bleilösung fallen geringe Menge Schwefelwasserstoff Kein Bleisulfid aus, sondern färben die Lösungen mehr oder minder tier.

Die Grenze des Nachweises von Schwefelwasserstoff liegt bei $\frac{1}{1000}$ mg.

Versuche über die Absorption von Schwefelwasserstoff.

Gehen wir nun zu den eigenen Absorptionsversuchen von Schwefelwasserstoff über. Um die verschiedenen Absorptionsmittel zu prüfen, wurde Bombenwasserstoff durch einen Turm geleitet, der mit kleinen Raschigringen besetzt war. Diese wurden mit ganz verdünntem Schwefelwasserstoffwasser besetzt. Man erhielt so ein Gas, das etwa 30 g Schwefelwasserstoff/100 cbm aufwies, also in der Größenordnung denselben Schwefelwasserstoffgehalt zeigte wie das vom Kontaktreiniger kommende Gas. Mit dem Schwefelwasserstoffhaltigen Wassergas wurden dann verschiedene Absorptionsversuche angestellt.

1. Durch alkalische Ferricyankaliumlösung (60 ccm) wurde in einem 10-Kugelrohr schwefelwasserstoffhaltiger Wasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 12 l/Std. geleitet. Die Flüssigkeit wurde hergestellt durch Auflösen von 100 g Ferricyankalium und 81 g Natriumcarbonat zu 1 Liter. Sowohl saures als auch alkalisches Bleipapier blieben nach mehreren Stunden farblos. Der Schwefelwasserstoff wurde also vollständig herausgenommen.

2. Ebenso verhielt sich Kupfersulfatlösung. Die Versuchsanordnung und die sonstigen Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei alkalischer Ferricyankaliumlösung. Allerdings wurde bei längerem Betrieb bemerkt, daß die Lösung geringe Mengen von Schwefelwasserstoff durchließ.

3. Luxmasse, Die Luxmasse (100 ccm=80 g) absorbierte den Schwefelwasserstoff vollständig. Der Versuch wurde 14 Std. mit einer Geschwindigkeit von 5 l durchgeführt.

4. Raseneisenerz verhielt sich ebenso. Die Versuchsanordnung und die sonstigen Bedingungen waren dieselben wie bei Luxmasse.

Einfluß der Kohlensäure auf die Schwefelwasserstoffabsorption.

Es wurde der Einfluß der Kohlensäure auf die Schwefelwasserstoffabsorption geprüft, da es nicht ausgeschlossen war, daß aus manchen Absorptionsmitteln die Kohlensäure wieder Schwefelwasserstoff freimachte.

1. Alkalische Ferricyankaliumlösung, die mit Kohlensäure gesättigt worden war (es war kein Carbonat sondern nurmehr Bicarbonat vorhanden), absorbierte Schwefelwasserstoff ebenso restlos wie carbonathaltige Ferricyankaliumlösung.

2. Luxmasse. Durch Luxmasse, die vorher zur Absorption von Schwefelwasserstoff gedient hatte, wurde Kohlensäure aus der Bombe geschickt. Im austretenden Gas war kein Schwefelwasserstoff nachzuweisen. Ebenso war das Gas auch Schwefelwasserstofffrei, wenn dem schwefelwasserstoffhaltigen Gas Kohlensäure beigemischt worden war und diese durch Luxmasse geschickt wurde.

Frische Gasreinigungsmasse nahm auch Schwefel, welcher nicht als Schwefelwasserstoff vorhanden war, auf. Technisches, von Schwefelwasserstoff befreites Wassergas mit einem Schwefelgehalt von 22.3 g in 100 ccm wurde über frische Luxmasse geleitet. Dabei ging der Schwefelgehalt auf 0.42 g in 100 ccm herab. Es wurden dabei 7.5 Liter Luxmasse angewendet, und die darüber geschickte Gasmenge betrug 50 Liter.

Ähnlich verhielt sich Raseneisenerz. Nur war die Verminderung des organischen Schwefelgehaltes unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wesentlich gering, nämlich von 22.3 g auf 15.9 g.

Diese Befunde sind insofern wichtig, als bei früheren Versuchen zur Absorption des im Kontakt gebildeten Schwefelwasserstoffs öfter frische Luxmasse oder frisches Raseneisenerz verwendet worden ist, so daß die damals erhaltenen Resultate nicht mehr als einwandfrei anzusehen sind.

Aus den übrigen Versuchen geht hervor, daß man mit aklakischer Ferricyankaliumlösung sehr schnell und vollständig den Schwefelwasserstoff beseitigen kann. Da andererseits hier der Schwefel als soldcher gewonnen wird und die entstehende Ferrocyanaliumlösung elektrolytisch leicht in Ferricyankalium zurückverwandelt werden kann, so besteht hier eine Möglichkeit, von der Reinigung mit Hilfe von Gasreinigungsmass zu einem kontinuierlich anwendbaren Salzverfahren überzugehen. Versuche in größerem Maßstabe hierüber sind im Gang.

Versuche über die Katalytische Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen.

Hierüber haben wir bereits zahlreiche Untersuchungen ausgeführt, wie aus den folgenden Arbeiten zu ersehen ist. Wir Können uns deshalb an dieser Stelle darauf beschränken, einige weitere Versuche anzuführen, wlche die Leistungsfähigkeit verschiedener Silberkontakte, einiger Kontakte mit aktiver Kohle und vergifeter Eisenkontakte zeigen sollen.

Versuche mit Silberkontakten.

Im nachstehenden ist eine Übersicht gegeben über sämtliche Laboratoriumsversuche mit dem Silberkontakt, der auch in der Versuchsanlage Verwendung fand.

Aus einer Lösung, die Silbernitrat und Magnesiumnitrat in äquimolaren Mengen (bezogen auf das Metall) enthielt, wurde mittles Natriumcarbonat ein Gemisch von Silber- und Magnesiumcarbonat ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgenutscht und mit warmem Wasser Gewaschen (dreimal). Der noch Feuchte Niederschlag wurde dann mit soviel Wasser angeteigt, daßein dünnerflüssiger Breientstand. In diesen Teig wurde dann Magnesit von einer Korngröße von 4-6 mm eingebracht. Dabei wurde das Wasser von dem Magnesit so gut wie vollständig aufgesaugt. Die Masse wurde nun durch mäßiges Erwärmen zur Trockne gebracht und in der Drehtrommel in einem besonders konstruierten, muldförmigen Einsaltz allmählich bis auf 500° erhitzt. Etwa 20 kg wurden in etwa 8 Std. Auf diese Weise erhitzt. Die Silbermenge war so bemessen, daß 1% Silber, bezogen auf das Gesamtkontaktgewicht, zur Anwendung kam.

a) Versuche im Glasrohr ohne Vorwärmung des Gases.

Das Glasrohr hatte eine lichte Weite von 15 mm. Die einzelnen Versuche sind in Tafel 1 Angeführt.

Die Zahlen der Tafel 1 zeigen, daß ohne Vorwärmung bei größeren Raumgeschwindigkeiten bereits wesentliche Mengen organische Schwefelverbindungen im Kontakt nicht zersetzt werden.

Weitere Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß der Kontakt in zwei Öfen verteilt war, und zwar ebenfalls in Glasrohren. Im ersten Öfen war die Schichtlänge 10 cm, im zweiten 30 cm. Bei einer Temperatur von 305° und einer Raumgeschwindigkeit von 1140 wurde das Gas schwefelfrei erhalten, ebenso auch bei einer Raumgeschwindigkeit von 1900. Bei diesen Versuchen war schon eine gewisse Vorwärmung des Gases vorhanden, da der freie Raum vor dem Kontakt im ersten Rohr, das nur 10m Kontaktschicht enthielt, mit Magnesit angefüllt war. Kie weiteren Versuche wurden

Tafel 1.

Temperatur °C	Raumgeschwindigkeit	Schichtlänge cm	Schwefelgehalt g/100 cbm
300	570	40	--
300	630	27	0.14
300	1140	10	13.1
300	2280	10	15.3

darauf in einem eisernen Rohr durchgeführt, das mit einem Vorwärmer (Aluminiumüberhitzer) versehen war. Hier konnte bei einer Kontaktlänge von 40 cm bis zu einer Raumgeschwindigkeit von 1850 schwefelfreies Gas erhalten werden. Aus diesen Versuchen wurde geschlossen, daß man bis zu einer Raumgeschwindigkeit von annähernd 2000 bei ausreichender Vorwärmung im Laboratorium das Gas vollständig von organischen Schwefelverbindungen befreien kann. Allerdings möchten wir heute diese Schlußfolgerung nicht mehr vollständig aufrecht erhalten, da der Schwefelwasserstoff mit Gasreinigungsmasse entfernt worden war, die in einigen Fällen frisch gewesen ist, so daß organische Schwefelverbindungen, die sich frisch gewesen ist, so daß organische Schwefelverbindungen, die sich der Zersetzung entzogen haben, absorbiert worden sein können.

b) Versuche im Eisenrohr mit Vorwärmung des Gases.

Versuche mit einem Kontakt, der vorübergehend auf 450° erhitzt worden war.

Diese Versuche wurden alle mit einer Raumgeschwindigkeit von 850 durchgeführt, bei einer Schichtlänge von 10 cm. Die Absorption des Schwefelwasserstoff erfolgte aus den oben angeführten Gründen nicht mit Luxmasse oder Raseneisenerz, sondern mit alkalischer Ferricyankaliumlösung oder mit Kupfersulfatlösung. Die Versuchsergebnisse sind in Tafel 2 chronologische angeführt.

Tafel 2.

Temperatur °C	Raumgeschwindigkeit	Schichtlänge cm	Schwefelgehalt g/100 cbm
300	850	10	0.72
320	850	10	--
300	850	10	0.81
290	1840	10	0.87
305	850	10	0.3
330	850	10	0.17
350	850	10	0.38
330	850	10	0.46
330	850	10	0.38
330	850	10	0.14

Die Tafel zeigt, daß bei 300°, bei welcher Temperatur früher schwefelfreies Gas erhalten worden war (allerdings unter der Einschränkung, daß damals Gasreinigungsmasse verwendet wurde), in diesem Falle das Gas nicht mehr schwefelfrei war. Es wurden Schwefelmengen von etwa 0.8g/100 cbm erhalten. Bei höheren Temperaturen war der Schwefelgehalt wesentlich geringer, 0.2 bis 0.4 g. Ob man aus diesen Versuchen schließen kann, daß der Kontakt durch das vorübergehende Erhitzen auf 450° geschädigt worden ist, möchten wir d hingestellt sein lassen.

Die Versuche, deren Ergebnisse in Tafel 3 angeführt sind, wurden mit einem Kontakt durchgeführt, der bereits montlang in der Versuchsanlage verwendet worden war. Wir konnten bis zu einer Raumgeschwindigkeit von 1000 schwefelfreies Gas erhalten.

Tafel 3.

Temperature °C	Raumgeschwindigkeit	Schichtlänge cm	Schwefelgehalt g/100 cbm
320	800	5	--
320	850	10	--
320	1000	5	0.16
330	11400	5	13.9

Mit einem nicht benutzten Kontakt wurden beim hohen Raumgeschwindigkeiten die in Tafel 4 aufgeführten Versuchsergebnisse erhalten.

Tafel 4.

Temperatur °C	Raumgeschwindigkeit	Schichtlänge cm	Schwefelgehalt g/100 cbm
320	5700	10	7.1
320	5700	5	8.3
320	11400	5	12.7

Wie der mit 11400 durchgeführte Versuch zeigt, ist der monatelang in der Versuchsanlage gebrauchte Kontakt noch ebenso wirksam wie der frische Kontakt.

Weitere Versuche wurden durchgeführt, um zu prüfen, ob bei gleicher Raumgeschwindigkeit, jedoch mit verschiedener Kontaktlänge, verschiedene Reinigungsergebnisse sich ergeben. Die Versuchsergebnisse sind in Tafel 5 angeführt.

Tafel 5.

Temperatur °C	Raumgeschwindigkeit	Schichtlänge cm	Schwefelgehalt g/100 cbm
320	2280	5	0.34
320	2280	10	0.79
320	2280	20	0.30
320	2280	30	0.67

Wie die Zahlen der Tafel 5 zeigen, erhält man bei gleicher Raumgeschwindigkeit, jedoch mit verschiedener Kontaktlänge, ein Gas, das 0.3-0.8 g Schwefel/100 cbm enthält. Eine Regelmäßigkeit ist in den Zahlen nicht zu sehen. Man muß daher annehmen, daß die Schwankungen auf ganz zufällige, nicht kontrollierbare Umstände zurückzuführen sind, daß jedoch die Schichtlänge keinen sichtbaren Einfluß auf die Reaktion ausübt.

Eine Reihe von Versuchen, die hier nicht angeführt sind, ergab ganz unregelmäßige Ergebnisse. Wir konnten den Grund für diese sehr weiten Schwankungen nicht erkennen.

Nimmt man jedoch die Mittelwerte aus diesen Versuchen, so ergeben sich die in Abb.1 mit einem Ring versehenen Werte, die dann auf einer Kurve liegen, die zuerst allmählich abfällt und sich dann zwischen der Raumgeschwindigkeit von 5000 und 2500 sehr rasch einem Wert nähert, der sich bei niedriger Raumgeschwindigkeit nur ganz langsam vermindert. Dies ist wohl die Ursache, warum

In dem Intervall zwischen 2500 und 5000 Raumgeschwindigkeit schon bei geringen Änderungen in den Versuchsbedingungen eine erhebliche Schwankung in der Menge der im Reaktionsgas gefundenen organischen Schwefelverbindungen eintritt. Das langsame Abklingen bei noch weiterer Erniedrigung der Raumgeschwindigkeit

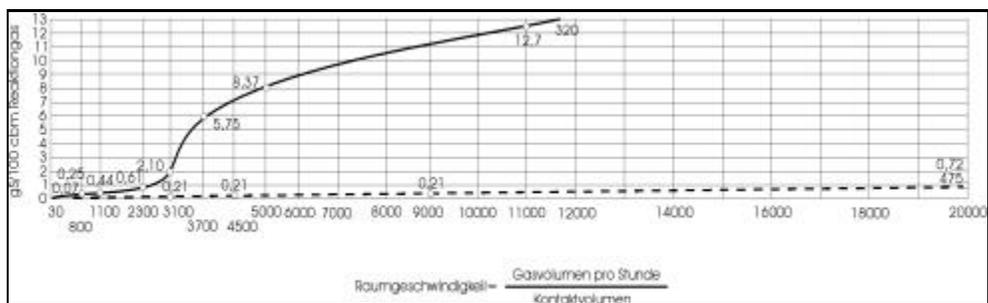


Abb. 1.

Wirksamkeit des Silber-Magnesits bei verschiedener Strömungsgeschwindigkeit. [S-Gehalt des Ausgangsgases („Reingas“) ca. 25 gS/100 cbm].

ist wohl darauf zurückzuführen, daß im Gas außer Schwefelkohlenstoff noch resistente Kohlenstoffverbindungen vorhanden sind, die dann mit einer anderen Geschwindigkeit zerfallen als der Schwefelkohlenstoff. Diese Schwefelverbindungen sind höchstwahrscheinlich thiophenartiger Natur und es gelang uns auch tatsächlich, beim Durchleiten des Gases durch Xylol in diesem Stoffe anzureichern, welche die bekannte Indo-pheninreaktion geben.

Weitere Versuche mit dem Silberkontakt.

Weitere Versuche mit dem Silberkontakt wurden bei höheren Temperaturen durchgeführt, und zwar benutzten wir auch hier wieder als Kontaktrohr ein Eisenrohr, das die Länge des Aluminiumblocks besaß, in dem es erhitzt wurde.

Das Gas wurde durch einen Aluminiumüberhitzer vorgewärmt, der an dem seitlichen Schenkel eines T-Stückes, das aus Eisen bestand, mit dem Kontaktrohr war durch eine Verschraubung erreicht worden. Das Gas wurde durch eine längere Kapillare abgeführt, die ebenfalls mittels einer Verschraubung mit dem Kontaktrohr in Verbindung stand. Dadurch war es möglich, das Reaktionsgas soweit abzukühlen, daß dann die weitere Verbindung mit der Apparatur mit Hilfe eines Gummi-

schlauchs vorgenommen werden konnte. Die Verbindung mit der Apparatur wurde zwar mit Gummischläuchen vorgenommen, jedoch wurde immer darauf geachtet, daß die einzelnen Teile sich Glas an Glas befanden.

An dieser Stelle möchten wir auch noch einige Worte über die Bestimmung der organischen Schwefelverbindungen in dem Reaktionsgas sagen. Der Schwefelgehalt des Gases wurde immer durch Verbrennung mit Luft bestimmt und die gebildete schweflige Säure resp. Schwefelsäure wurde dann durch verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung absorbiert, wobei die vollständige Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure stattfand. Wir verfahren dabei folgendermaßen :

Das bei der Katalytischen Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs in Schwefelwasserstoff erhaltene Gas wurde mittels alkalischer Ferricyankaliumlösung, deren genaue Zusammensetzung eingangs beschrieben worden ist, in einem Zuhnkuglerohr gewaschen. Hinter diese Absorptionapparatur war ein kurzes Glasrohr geschaltet, in dem sich Filtrierpapier befand, das mit saurer Bleiacetatlösung imprägniert war und ein weiteres Filtrierpapier, das mit saurer Bleilösung getränkt war. Durch das erstere wurde angezeigt, ob das durch das Ferricyankalium gegangene Reaktionsgas restlos von Schwefelwasserstoff befreit war. Eine Bräunung des Papiers gab einen Hinweis, daß die Absorption nicht einwandfrei gewesen ist. Wenn wir jedoch in der beschriebenen Weise arbeiteten, so bemerkten wir nie eine Bräunung des sauren Bleipapiers. Das alkalische Bleipapier gab zu erkennen, ob noch Schwefelkohlenstoff im Reaktionsgas vorhanden war. Das Gas ging hierauf durch eine Gasuhr und wurde so genau gemessen. Es ist darauf zu achten, daß die Gasuhr dann mit Wasser frisch gefüllt werden muß man vor jedem Versuch die Gasuhr mit frischem Wasser füllt. Wir haben anfangs diesen Umstand nicht genügend beachtet und dadurch erhebliche Fehler und Unsicherheiten in unsere Analysen gebracht. Hierauf passierte das Gas einen Strömungsmesser, durch den seine Strömungsgeschwindigkeit kontrolliert und konstant gehalten wurde. Dann trat das Gas in die eigentliche Verbrennungsapparatur ein. Diese bestand aus einem Quarzrohr von 6 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke. Beim Gaseintritt war mittels eines Gummischlauchs ein T-Stück aus Glas befestigt, dessen einer Glas an Glas. Durch dieses T-Stück wurde ein enges Quarzrohr geschoben, das in zweiten Fünftel des Quarzrohrs endete und mit dem T-Stück aus Glas durch einen Kapillarschlauch verbunden war. Durch dieses enge Quarzrohr (2.5 mm innerer Ø) wurde das zu verbrennende Gas geleitet. An der Austrittsstelle befand sich in dem weiteren Quarzrohr ein 3-5 cm langer, zu einer Spirale aufgerollter Platindraht, der 0.5 mm Ø aufwies. Durch den anderen Schenkel des T-Stückes wurde die zur Verbrennung benötigte Luft geleitet. Diese wurde durch einen einfachen Druckregler, der aus einem in Wasser eintauchenden T-Stück bestand, auf konstantem Druck gehalten, durch Ntronkalk und Chlorcalcium von etwaigen Verunreinigungen befreit und mittels eines Strömungsmessers auf konstante Strömungsgeschwindigkeit eingestellt. Der Platinkontakt diente dazu, eine sichere

Zündung des Flämmchens, das aus dem engen Quarzrohr herausbrannte, zu bewirken und ein evtl. Verlöschen dieses Flämmchens zu verhindern. Durch einen kleinen Bunsenbrenner wurde die Stelle, an der sich der Platinkontakt befand, erhitzt und die Verbrennungszone war außerdem durch ein Öfchen aus Diatomitsteinen vor Wärmeabstrahlung geschützt. An der anderen Seite des weiten Quarzrohres war dann die Absorptionsapparatur angeschlossen, und zwar führte, Glas an Glas mittels eines Gummischlauches angesetzt, ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr zuerst in eine Saugflasche von 300 ccm Inhalt. Das Gas ging hierauf durch ein Zinkkuglerohr, das mit 50 ccm 3% Wasserstoffsperoxydlösung gefüllt war. Die Gummiverbindungen am Quarzrohr wurden durch übergelegte Stoffflappen, die mit Wasser bespült wurden, gekühlt. In der Saugflasche sammelte sich der größte Teil des bei der Verbrennung gebildeten Wassers, so daß die für die Absorption und dOxydation der Schwefelsäure vorgelegte Wasserstoffsperoxydlösung sich nicht verdünnte. Dadurch wird eine Veränderung des Gasdruckes während des Versuchs hintangehalten. Wir haben gefunden, daß man in dieser Apparatur 15-20 Liter Wassergas in der Stunde verbrennen kann, jedoch auch bei Verbrennung von 40 Liter wurde noch sichere Absorption erzielt. Die Möglichkeit, größere Gasmengen zu verbrennen, hängt einzig und allein davon ab, wie weit es gelingt, die Gummiverbindungen zwischen Glasrohr und Quarzrohr zu kühlen. Die Absorption der schwefligen Säure durch das verdünnte Wasserstoffsperoxyd ist auch bei 40 Liter Wassergas verbrannt, so wurden 80 Liter Luft verwandt, so daß ein genügender Überschuß an Sauerstoff in Verbrennungsgas vorhanden war. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Quarzrohr und die übrige Apparatur mit Wasser gut ausgespült und die gebildete Schwefelsäure in der üblichen Weise als Bariumsulfat bestimmt. Neuerdings haben wir auch die mikroanalytische Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure durchgeführt. Mit der beschriebenen Kontaktapparatur und mit der beschriebenen Analysenmethode haben wir die vorher geschilderten Versuche und die noch zu besprechenden durchgeführt. Es wurden regelmäßig mindestens 100 Liter Gas zur Analyse verwandt.

Wir haben geprüft, wie sich der in der Versuchsanlage bewährte Silberkontakt, dessen Zusammensetzung schon erörtert worden ist, bei höheren Temperaturen verhält. In Tafel 6 sind die Versuchsergebnisse angeführt.

Bei 360° und einer Raumgeschwindigkeit von 4500 wurden noch 0.89 g Schwefel/100 cbm ergeben hatte. Die höhere Temperatur ist also zweifellos auf die Geschwindigkeit der Umwandlung von günstigem Einfluß. Noch mehr sinkt der Schwefelgehalt bei gleicher Raumgeschwindigkeit bei 415°, nämlich auf 0.38 b/100 cbm. Geht man mit der Raumgeschwindigkeit herunter,

so nimmt der Schwefelgehalt noch etwas ab. Es gelingt jedoch auch bei 415° nicht, unter 0.25 g pro 100 cbm zu kommen (bei einer Raumgeschwindigkeit von 1100). Wenn man eine ganz geringe Raumgeschwindigkeit, nämlich 50 anwendet. Kann man auch bei 320° noch eine wesentlich bessere Umsetzung der organischen Schwefelverbindungen erzielen. Zwei Versuche, die unter diesen

Tafel 6.
Silbermagnesit bei höheren Temperaturen

Versuch Nr.	Schichtlänge cm	Raum- geschwind.	g S/100 cbm
Temperatur 360° C			
142	10	4500	0.89
Temperatur 415° C			
201	2½	20000	0.72
197	2½	9000	0.21
224	2½	4500	0.38
214	5	2300	0.23
236	5	1100	0.21

Bedingungen durchgeführt wurden, ergaben 0,066 und 0,07 g Schwefel/ 100 cbm. Mit dem so gereinigten Gas führen wir bereits seit 5 Monaten die Benzinsynthese mit einem Kontakt durch, der Eisen-Kupfer auf Stuttgarter Masse enthält, und zwar nur in einer Schichtlänge von 5 cm. Der Kontakt läßt sich noch so gut regenerieren wie zu Beginn des Versuchs.

Versuche mit Silberkontakten anderer Herstellung.

Wir haben dann auch noch weitere Versuche mit Silberkontakten durchgeführt, die folgendermaßen hergestellt worden waren:

1. Ein Silberkontakt, der aus Silber und Aluminiumoxyd bestand und aus äquimolekularen Mengen von Silbernitrat und Aluminiumnitrat gefällt und auf Magnesit aufgebracht worden war, wurde bei einer Raumgeschwindigkeit von 570 und einer Reaktionstemperatur von 305° verwendet. Es wurde kein organischer Schwefel im Reaktionsgas gefunden; allerdings ist zu bemerken, daß damals nur geringe Gasmengen (30 Liter) verbrannt wurden.

Ein Silber-Magnesitkontakt, der noch genügend Natriumcarbonat von der Fällung her enthalten hatte, verhielt sich schlechter als derselbe Kontakt, bei dem ein gründliches Auswaschen des Natriumcarbonats resp. Natriumnitrats erfolgt war. Die Ergebnisse sind in Tafel 7 angeführt.

Tafel 7.
Sodahaltiger Silbermagnesit.

Versuch Nr.	Schichtlänge cm	Raum- geschwindigkeit	Temperatur °C	g S/100 cbm Reaktionsgas
183	5	2300	320	0.63
186	5	2300	365	0.21
198	2½	9000	415	0.66
202	2½	20000	415	9.19

Wir stellten uns auch einen Kontakt her, der aus Silbervanadat, auf Magnesit aufgebracht, bestand. Der Kontakt enthielt 1% Silber, auf das Gesamtgewicht bezogen, und war in der Weise erhalten worden, daß Silbernitrat mit überschüssigem Ammoniumvanadat gefällt wurde und der Niederschlag nach gründlichem Auswaschen als Paste auf dem Magnesit aufgetragen wurde. Der Kontakt wurde hierauf getrocknet und geglüht. Die mit ihm erzielten Ergebnisse sind in Tafel 8 angeführt. Der Kontakt zeigte mindestens dieselbe Aktivität wie der Silbermagnesitkontakt. Auch hier lassen sich die letzten Spuren von organischen Schwefelverbindungen nicht in Schwefelwasserstoff umwandeln.

Tafel 8.
Magnesit mit Silbervanadat.

Nr.	Schichtlänge cm	Raum- geschwind.	Temperatur °C	g S/100 cbm	Bemerkung.
182	5	2300	320	0.19	Kontakt nicht geglüht
184	5	2300	320	0.41	
185	5	2300	365	0.19	Kontakt geglüht
191	5	4500	410	0.06	
199	2½	20000	415	0.34	
203	2½	9000	415	0.07	
207	2½	4500	415	0.44	
216	5	4500	415	0.36	
217	5	2300	415	0.16	

Wir haben auch Silberkontakt hergestellt, die mehr als 1% Silber auf das Gesamtgewicht enthalten. Wir konnten jedoch feststellen, daß diese Kontakte keine bessere Wirksamkeit zeigen als die 1% Silber enthaltenden Kontakte.

Versuche mit Magnesit.

Wir haben geprüft, wie Magnesit allein als Katalysator für die Umwandlung der organischen Schwefelverbindungen sich bewährt. Bei einer Temperatur von 320° und einer Raumgeschwindigkeit von

2000 enthielt das Reaktionsgas 11.17 g Schwefel/100 cbm. Unter gleichen Bedingungen wurde ein Silberkontakt bis auf 0.3 g Schwefel pro 100 cbm gereinigt. Der Träger besitzt also eine gewisse Wirkung, die jedoch auf die Gesamtaktivität des Kontaktes keinen entscheidenden Einfluß ausübt.

Versuche mit Kieselsäure-Gel.

Wir haben auch mit Kieselsäure-Gel von der Erzröst-Gesellschaft, Köln, Versuche durchgeführt. Die Ergebnisse waren noch schlechter als mit magnesit. Bei denselben Bedingungen wie beim Magnesit wurden 18 g Schwefel/100 cbm als organische Schwefelverbindungen gefunden.

Versuche mit aktiver Kohle.

Gut bewährt hat sich für die Reinigung des Gases von organischen Schwefelverbindungen auf katalytischem Wege auch aktive Kohle. Die aktive Kohle besitzt, wie wir schon lange Zeit wissen, bereits bei Zimmer-temperatur ein starkes Absorptions-vermögen für die organischen Schwefelverbindungen des Wassergases. Leitet man Feingas, das noch 0.7 bis 1 g Schwefel je 100 cbm enthält, bei Zimmertemperatur durch aktive Kohle (R.-G. 2000), so wird der Schwefel reslos herausgenommen. Nach Übeleiten des 25000 fachen Volumens der aktiven Kohle aus Feingas war die Adsorptionfähigkeit der Kohle für die Schwefelverbindungen beträchtlich vermindert. Leitet man Reingas über die aktive Kohle, welches noch ca. 25 g Schwefel/100 cbm enthält, so wird der Schwefelgehalt unter gleichen Bedingungen bis auf etwa die Hälfte vermindert. Weitere Versuche wurden dann mit aktiver Kohle bei höheren Temperaturen durchgeführt. Die aktive Kohle kam in einer Schichtlänge von 5 cm zur Anwendung und dabei wurde beobachtet, daß man etwa 500 Liter Reingas mit 25 g Schwefel/100 cbm, also die 100000 fache Menge vom Volumen der Kohle darüber leiten kann, ehe Schwefelwasserstoff im austretenden Gas nachgewiesen werden kann. Die aktive Kohle muß also vorher beträchtliche Mengen an Schwefelverbindungen absorbiert oder chemisch gebunden haben.

In Tafel 9 sind mit aktiver Kohle erzielte Versuchsergebnisse angeführt. Man sieht, daß bei 360° bereits eine weitgehende Reinigung des Gases erzielt wird, und zwar eine fast vollkommene, solange die Kohle frische ist, und eine Reinigung in der Größenordnung wie beim

Silberkontakt, wenn die Kohle längere Zeit in betrieb war, und Schwefelwasserstoff im austretenden Gas nachgewiesen werden konnte. Wie sich die Verhältnisse bei dem Dauerversuch mit aktiver Kohle gestalten, zeige Tafel 10. Man sieht, daß zuerst eine fast

Tafel 9.
Aktive Kohle.

Nr.	Schicht cm	Raum- geschwindigkeit	Temperatur °C	g S/100 cbm
161	5	2300	230	4.1
165	5	2300	360	<0.03
171	5	4500	360	0.06
174	5	7000	410	0.51

Bem.: Für die einzelnen Versuche wurde jeweils frische active Kohle verwendet.

Tafel 10.
Aktive Kohle. Dauerversuch.

Schichtlänge: 5cm; Raumschwindigkeit: 2300; Temperatur: 360°C.

Nr.	Insgesamt durchgesetzte Gasmenge (l)	g S/100 cbm Endgas
165	---	<0.03
168	500	0.05
170	900	<0.06
172	1000	0.19
177	1200	0.21
181	2200	0.24
225	Ca. 10000	0.88
270	19200	0.89

völlige Reinigung des Gases von organischen Schwefelverbindungen erreicht wird. Nachdem etwa 1 cbm Gas über die Kohle gegangen ist, blieben dann im austretenden Gas etwa 0.2 g organisch gebundener Schwefel/100 cbm bestehen, also dieselbe Menge, wie man sie auch beim Silberkontakt unter sonst gleichen Bedingungen erhält.

Versuche mit aktiver Kohle, die mit verschiedenen Stoffen imprägniert war.

Wir möchten von diesen Versuchen nur soviel erwähnen, daß die Wirkung der Kohle nicht verbessert, sondern zum Teil wesentlich verschlechtert worden ist. Als Imprägnierung haben wir benutzt. Silbernitrat, Natriumsulfid und Kaliumfluorid.

Versuche mit Bleikontakten.

Unsere ersten Versuche über die katalytische Gasreinigung haben wir bekanntlich mit Bleichromat-Kupferkontakten durchgeführt, und zwar wurden diese damals in Pulverform verwendet, gegebenenfalls wurde das Pulver brikettiert. Wir haben nun neuerdings Versuche mit Bleikontakten angestellt, bei denen das aktive Material auf Träger, z. B. Stuttgarter Masse, aufgebracht war. Ein aus Bleiacetat, Kupfernitrat und Aluminiumnitrat mit Stuttgarter Masse als Träger hergestellter Kontakt, welcher die 3 Metalle im Gewichtsverhältnis 2 : 2 : 1 enthielt und bei dem von dem aktiven Material 25% von der Gesamtkontaktmasse vorhanden war, gab bei einer Raumgeschwindigkeit von 570 und einer Temperatur von 310° ein Gas, welches frei von organischen Schwefelverbindungen war; allerdings wurden damals nur 30 Liter verbrannt, so daß geringe Mengen von Schwefel sich dem Nachweis entzogen haben können. Wir haben dann Versuche mit einem Kontakt gleicher Zusammensetzung wiederholt, der jedoch nur 5% von dem aktiven Material auf Stuttgarter Masse aufgetragen enthielt. Die Versuchsergebnisse sind in Tafel 11 angeführt. Bei höheren Temperaturen reinigt der Kontakt ebenfalls so gut wie vollständig.

Tafel 11.
Pb-Cu-Al₂O₃ auf Stuttgarter Steinen.

Versuch Nr.	Schichtlänge cm	Raumgeschwindigkeit	Temperatur °C	g S/100 cbm
48	40	2500	305	2.34
67	10	8500	315	14.18
84	10	5100	380	---
85	10	5100	400	Spur

Ein Kontakt, der durch Imprägnierung von Kieselsäuregel mit Bleiacetat hergestellt und dann getrocknet worden war, ergab bei einer Raumgeschwindigkeit von 2000 und einer Temperatur von 310° bis 1.1 g Schwefel/100 cbm. Der Kontakt enthielt auf das Gesamtgewicht bezogen 5% Blei.

Bleichromat, das durch Fällen von Bleiacetat mit Ammoniumchromat hergestellt worden war, wurde als Paste auf Magnesit aufgetragen. Der Kontakt enthielt 2% vom Gesamtgewicht an Blei.

Die mit diesem Kontakt erzielten Ergebnisse sind in Tafel 12 ange-führt. Der Kontakt besaß ungefähr die Aktivität wie der Silberkontakt.

Tafel 12.
PbCrO₄ auf Magnesit aufgetragen.

Nr.	Schichtlänge cm	Raum- geschwindigkeit	Temperatur °C	g S/100 cbm
218	5	4500	410	0.18
220	5	10000	410	1.21

Versuche mit Zinnkontakten.

100 g Magnesit wurden mit Ammoniumchromat, durch Neutralisieren von 1 g Chromsäure mit Ammoniak hergestellt, imprägniert und getrocknet. Dann wurde unter Umrühren eine Lösung von 1.9 g Zinnchlorür in 30 ccm Wasser auf den trockenen Kontakt gebracht und die Masse in einer Porzellanschale getrocknet. Der Kontakt war etwas weniger wirksam als der Silberkontakt. Die Einzelheiten sind in Tafel 13 aufgeführt.

Tafel 13.
Zinn- und Chromoxyd auf Magnesit.

Nr.	Schichtlänge cm	Temperatur °C	Raum- geschwindigkeit	g S/100 cbm
227	5	410	4500	0.43
228	5	410	10000	1.21

Versuche mit vergifteten Eisenkontakten.

Zu diesen Versuchen verwendeten wir den normalen EisenKupferkontakt, auf Stuttgarter Masse aufgebracht, in einer Schichtlänge von 5 cm. In 2 parallelen Versuchen wurde Beingas und Feingas bei 350° über diesen Kontakt geschickt. Mit Reingas konnte der Versuch 5 Tage in Gang gehalten werden, dann trat Verstopfung durch Kohlenstoffausscheidung ein; bei Feingas war dies schon nach 3 Tagen der Fall. In beiden Fällen zeigte sich zuerst die Bildung von Kohlensäure durch reduktion des kontaktes.

Beim Reingas konnte bei einer Raumgeschwindigkeit von 2300 und einer Reaktionstemperatur von 350° eine Reinigung bis auf

0.08 g Schwefel/100 cbm und beim Feingas unter denselben Bedingungen bis auf 0.05 f Schwefel/100 cbm erreicht werden. Die näheren Versuchsergebnisse sind aus Tafel 14 zu ersehen.

Tafel 14.
Fe-Cu-Kontakt, nicht mit H₂S behandelt.

Nr.	Schichtlänge cm	Raum- geschwindigkeit	Temperatur °C	g S/100 cbm
157	5	2300	250	1.48
240	5	2300	350	0.08 Reingas
248	5	2300	350	0.06 Feingas

Um die Kohlenstoffausscheidung vollständig zu verhindern, haben wir dann den Eisen-Kupferkontakt durch Schwefelwasserstoffbehandlung gründlich vergiftet. Die Zimmertemperatur wurde ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff (aus dem Kippische

Tafel 15.
Fe-Cu-Kontakt, mit H₂S vorbehandelt.

verwendetes Gas	Nr.	R.-G.	Temp. °c	g S/100 cbm	Bem.
Feingas	253	2300	350	0.20	nach 6 cbm Gesamt- gasdurchsatz
	256	2300	350	0.16	
	*258	2300	350	0.132	
Reingas 1. Qualität	*252	2300	350	0.161	nach 5 cbm Gesamt- gasdurchsatz
	*254	2300	350	0.180	
	*257	2300	350	0.235	
	259	2300	320	0.22	
	*262	4500	320	0.788	
Reingas 2. Qualität	263	10000	320	21.77	Kontakt der Technischen Versuchsanlage
	265	4500	350	0.99	
	*266	2300	350	0.444	
	267	2300	320	0.76	
	269	2300	350	0.38	

Apparat) durch 4 Std. über den Kontakt geleitet. Der so behandelte Kontakt zeigt auch beim Betreiben mit Feingas nach dreiwöchentlichem Betrieb noch keine Kohlenstoffausscheidung. Die mit diesem Kontakt erzielten Ergebnisse sind in Tafel 15 angeführt. Die ersten 8 Versuche wurden mit einem Reingas und mit einem Feingas von derselben Herkunft durchgeführt¹⁾. Die Letzten 4 Versuche wurden dann mit Reingas gemacht, das aus einer anderen Herstellung stammte. Hier haben wir dann etwas mehr Schwefel in Gas gefunden als bei den früheren Versuchen. Die Versuche sind noch nicht vollständig abgeschlossen und laufen weiter.

Zum Schluß wollen wir einige Versuche schildern, welche mit ganz geringer Raumgeschwindigkeit durchgeführt worden sind. Alle Versuche wurden mit dem bekannten Silberkontakt durchgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in Tafel 16 angeführt.

Tafel 16.
Silber-Magnesit bei geringer Raumgeschwindigkeit.

Versuch Nr.	R.-G.	Temp. °C	analyalisierte Gasmenge l	g S/100 cbm	Absorption des H ₂ S durch
I	50	320	107	>0.02	gebrauchte Luxmasse
V	50	320	117	0.07	10% ige, K ₃ FeCN ₆ ?Lsg.
*264	50	325	102	0.066	„ Luxmasse u. „
*268	50	325	105	0.018	K ₂ FeCN ₆ ?Lsg.

In allen Fällen gelang es, das Gas weitestgehend von organischen Schwefelverbindungen zu befreien, und zwar kamen wir auf noch geringere Schwefelmengen als in allen anderen Versuchen, die mit weit größerer Raumgeschwindigkeit durchgeführt wurden. Mehr als 0.1 g Schwefel/100 cbm wurde in keinem Fall gefunden. Bei diesen Versuchen konnte auch festgestellt werden, daß die mikroanalytische Bestimmung des Schwefels als Baryumsulfat sehr genaue Werte liefert. Die durch Mikroanalyse ermittelten Werte sind durch ein Sternchen gekennzeichnet.

¹⁾ Wir haben einen 100 cbm Gasometer mit Reingas gefüllt, der uns durch Woehen hindurch Gas aus deselben Herstellung lieferte. Das Feingas wurde aus diesem Reingas durch Reinigung mittels Silberkontaktes erhalten.

II. Die Erdölsynthese

1. Entwicklung der Synthese	333
2. Apparative Einrichtungen	336
3. Analytische Kontrolle der Reaktion	338
4. Versuche mit reinen Metallen	341
5. Versuche mit Katalysatoren, die aus Gemischen von solchen Metallen bestehen, die allein zur Bildung von Methan oder höhern Kohlenwasserstoffen geeignet sind	349
6. Versuche mit Katalysatoren, die aus einem Metall bestehen, das zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe geeignet ist und einem schwer oder nicht reduzierbaren Oxyd	352
7. Zusätze von Metallen, wie Cu, Ag, Hg usw., zu den für die Kohlenwasserstoff-Synthese geeigneten Metallen	364
8. Einfluß von Alkalien und Erdalkalien auf die Kohlenwasserstoff-Synthese	384
9. Kontaktgifte	407
10. Herstellung der Katalysatoren	414
11. Über die chemischen und physikalischen Einflüsse auf die Erdölsynthese	426
a) Einfluß von Rohrmaterial, Zusammensetzung des Kontakts und des Ausgangsgases usw., auf Wirkungsweise und Lebensdauer des Kontakts	427
b) Einfluß der Temperatur	441
c) Einfluß der Kontaktmenge und der Schichtlänge	446
d) Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit	451
e) Einfluß des Drucks	452
f) Lähmung und Vergiftung des Kontakts	455
g) Regeneration der Kontakte	462
h) Zersetzung eines gebrauchten Kontakts durch Säure	466
i) Dauernde Vergiftung	467
k) Verlauf der Synthese	471
l) Über den Verlauf der Reaktion während einer Betriebsperiode	474
m) Zirkuliersversuche	481
n) Zusammensetzung des Reaktionsgases und Herstellung eines möglichst heizkräftigen Gases	487
o) Über die Wärmetönung des Prozesses	492
p) Ermittlung der chemischen Individuen	494
q) Theorie des Prozesses	494

1. Entwicklung der Erdölsynthese.

Bei unseren vor etwa 7 Jahren begonnenen Versuchen hatten wir uns die Aufgabe gestellt, aus kohlenoxydhaltigen Gasgemischen, z.B. Wassergas, auf katalytischem Wege Kohlenwasserstoffe zu gewinnen, die als Ersatz des natürlichen Benzins als Motorenbetriebsstoffe zu gebrauchen waren. Daß man aus Kohlenoxyd

flüssige organische Stoffe erhalten kann, war zu Beginn unsern Versuche bekannt, wenn auch nur durch einige Patentschriften¹⁾. Charakteristisch für das darin beschriebene Verfahren war die Verwendung von hohem Druck für die Katalyse von Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen zu flüssigen organischen Verbindungen. Entgegen den Behauptungen dieser Patentschriften konnten wir dann durch eigen Arbeiten²⁾ zeigen, daß es sich dabei im wesentlichen nicht um die Synthese von Kohlenwasserstoffen, sondern um die von sauerstoffhaltigen, aliphatischen Verbindungen druckkatalyse von Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen letzten Endes zur Auffindung der Methanolsynthese geführt. Die von uns gewonnenen flüssigen, sauerstoffhaltigen Verbindungen, die wir Synthol nannten, sind zwar, wie wir gezeigt haben, als Motorenbetriebsstoffe geeignet. Da jedoch bei dem Prozeß neben neutralen auch saure Verbindungen entstehen, die wegen ihrer korrodierenden Wirkung gegen die Verwendung von Synthol als Motorenbetriebsstoff sprechen, so war letzten Enges doch wieder der Wunsch nach einer eigentlichen Kohlenwasserstoffsynthese in den Vordergrund gerückt. Bei hohen Drucken bestand nach unseren eigenen Erfahrungen wenig Aussicht, diese Synthese zu erreichen. Jedoch schon bei unseren Hochdruckarbeiten konnten wir in einem Falle, und zwar bei Verwendung eines CO₂-H₂-Gemisches, bis zu einem Gesamtdruck von nur 7 at heruntergehen und dabei noch eine Reaktion beobachten. Merkwürdigerweise entstanden damals neben sauerstoffhaltigen Stoffen (Synthol) auch wesentliche Mengen von Kohlenwasserstoffen³⁾. Diesem Befund wurde damals allerdings nicht die Aufmerksamkeit geschenkt. Die er auf Grund unserer heutigen Erfahrungen verdient hätte. Der eine von uns (F.) kam damals noch auf Grund der Literaturangaben zu dem Schluß, „daß bei gewöhnlichem Druck eine Bildung flüssiger brennbarer Produkte nicht stattfindet⁴⁾“.

Erst Durch Beobachtungen, die bei anderer Gelegenheit gemacht wurden, kamen wir zur Überzeugung, daß eine Kohlenwasserstoffsynthese durch katalytische Behandlung von Kohlenoxyd-Wasser-

¹⁾ D.R.P. 293787, 295202 und 295203.

²⁾ Franz Fischer und Hans Tropsch, Brennstoff-Chemie 4,275 (1923); 5,201 (1924).

³⁾ Brennstoff-Chemie 5,225 (1924).

⁴⁾ Franz Fischer, Die Umwandlung der Kohle in öÖle, Berline 1924, S. 275.

stoffgemischen bei Atmosphärendruck durchaus möglich ist. Als wir nämlich das Reaktionsgas, das sich beim Überleiten von einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3 über einen Katalysator, bestehend aus gleichen Teilen fein verteiltes Eisen und Zinkoxyd, ergab, näher untersuchten und insbesondere prüften, welche Zusammensetzung die gebildeten Kohlenwasserstoffe zeigen, fanden wir, daß hier kein reines Methan entstanden war, sondern ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, in dem durchschnittlich mehr als 1 Atom Kohlenstoff im Molekül enthalten war, also höhere Kohlenwasserstoffe. Es wurde bei Temperaturen von 365 bis 380° gearbeitet und bemerkenswert war dabei, daß sich auch Kohlenwasserstoffe gebildet hatten, die sich in rauchender Schwefelsäure lösten. Später zeigte sich nun, daß wir es hiert mit Benzin-dämpfen zu tun hatten. Im Laufe weiterer Versuche stellten wir dann fest, daß so ziemlich alle Katalysatoren, die die Fähigkeit besitzen, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Methan zu bilden, für die Synthese von höheren Kohlenwasserstoffen mehr oder minder gut geeignet sind. Bald ergab sich dann auch, daß die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe in erster Linie eine Funktion der Temperatur ist. Je tiefer man mit der Reaktionstemperatur heruntergeht, resp. Heruntergehen kann, desto mehr macht sich die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe bemerkbar und desto mehr tritt die Bildung von Methan zurück, d.h. für die Gewinnung höherer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-gemischen bei atmosphärendruck muß man unter der Temperatur bleiben, bei der sich sonst Methan bildet. Je weiter man sich von dieser Temperaturgrenze nach unten hin entfernt, desto günstiger sind die Bedingungen für die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe. Nach unten ist die Reaktionstemperatur nur durch die Aktivität des Katalysators begrenzt. Es ergibt sich dann die selbstverständliche Forderung, daß man möglichst aktive Katalysatoren herstellen muß, um die Reaktionstemperatur möglichst niedrig halten zu können. Wichtige Fortschritte wurden in dieser Richtung gemacht, als wir die Wirkung verschiedener Zusätze erkennen lernten, insbesondere die des Kupfers und Alkalien. Das Kupfer wirkt bei vielen Katalysatoren so, daß die Metalloxyde, z.B. Eisen- oder Kobaltoxyd, aus denen ja der Katalysator zu Anfang besteht, bei niedrigen Temperaturen zuerst in die entsprechenden Metalle übergehen, wodurch die Aktivität des Katalysators ganz wesentlich erhöht werden kann. Die Wirkung des Alkalien, z.B. Kaliumcarbonat, mit der wir uns ja bereits bei

unseren Hochdruckversuchen vertraut gemacht hatten, zeigte sich hier ganz besonders überraschen. Katalysatoren, die geringe Mengen von Alkali enthalten, gaben nämlich nicht nur gasförmige oder leichtsiedende flüssige Kohlenwasserstoffe, sondern vorwiegend festes Paraffin.

Die weitere Ausarbeitung der Erdölsynthese ging dann in erster Linie dahin, durch systematische Laboratoriumsversuche den günstigsten Katalysator zu finden und die für die Reaktion optimalen physikalischen Bedingungen zu ermitteln. Zu beachten ist, daß die von uns aufgefundene Synthese nicht zu einer einheitlichen chemischen Verbindung führt, sondern zu einem Gemische homologer Kohlenwasserstoffe. Dies stellt eine außerordentliche Erschwerung in der Bearbeitung des Problems dar. Während man beispielsweise bei anderer katalytischen Reaktionen, wie bei der Ammoniaksynthese oder bei der Methanolsynthese, durch Anwendung der physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten leicht die Gleichgewichtslage und damit auch die für die Durchführung dieser Synthesen günstigsten physikalischen Bedingungen ermitteln kann, liegen die Verhältnisse bei der Erdölsynthese wesentlich komplizierter. Die Ermittlung der günstigsten Bedingungen läßt sich hier weniger durch die Auswertung von einzelnen Messungen als durch eine große Anzahl von mehr oder minder empirischen Versuchen erreichen. Große Versuchsreihen mußten von Zeit zu Zeit wiederholt werden, um inzwischen gewonnene Erfahrungen allgemeiner Natur bei den früheren Versuchen nachzuprüfen. Daher gestaltete sich auch die Ausarbeitung sehr mühevoll und es mußten unzählige Versuche gemacht werden, bis wir alle Bedingungen richtig erkannt hatten.

2. Apparative Einrichtungen.

Bevor auf die einzelnen Versuche näher eingegangen wird, erscheint es uns zweckmäßig, die für die Durchführung der Kontaktversuche und für die analytische Kontrolle der Reaktion im Laufe der Jahre entwickelten Apparaturen und Methoden kurz zu schildern. Später werden apparative und methodische Angaben nur dann gemacht werden, wenn sie von den im allgemeinen angewendeten abweichen. Die Prüfung der Kontakte erfolgte in einer Apparatur, ähnlich wie sie auf S.506 506 dargestellt ist¹⁾. Das Kohlenoxyd-Wasser-

¹⁾ Später wurden an Stelle eines Kontaktrohrs 4 Kontaktrohre in dem gleichen Ofen benutzt.

stoffgemisch (meist Wassergas), dessen Herstellung und Reinigung wir ausführlich beschrieben haben¹⁾, wurde aus einer zentralen Laboratoriumsleitung entnommen. Unmittelbar hinter dem Auslaßhahn befand sich eine dkeine Waschflasche, die mit Wasser gefüllt war und als Blasenähler diente. Dadurch war die Stärke des Glasstromes sofort mit freiem Auge abzuschätzen. Eine derartige Einrichtung erweist sich als wertvoll, da bei einer evtl. Groben Undichtigkeit der Apparatur, wie sie bei sehr lang andauernden Versuchen durch das Platzen von Gummischläuchen immerhin auftreten kann, keine großen unkontrollierbaren Gasmengen entweichen können. Hierauf ging das Wassergas durch einen Turm, der mit aktiver Kohle gefüllt war und dann durch einen Turm, der mit aktiver Kohle gefüllt war und dann durch einen Strömungsmesser. Mit Hilfe eines dahinter liegenden Präzisionsquetschhahnes nach Pregl²⁾ konnte es auf eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit genau einreguliert werden. Vor dem Eintritt in das Kontaktrohr befand sich ein Dreiweghahn, der es gestattete, den Gasstrom so zu leiten, daß er entweder durch das Kontaktrohr ging oder durch eine Umgehungsleitung. Hinter dem Kontaktrohr und einer daran anschließenden Vorlage zur Kondensation der flüssigen Reaktionsprodukte wurden dann die beiden Gasförderungsleitungen mittels eines Dreiweghahnes wieder vereinigt und führten in einen Gasometer, der so beschaffen war, daß das eintretende Gas nur den im allgemeinen Verbrennungsrohre aus Jenaer Glas verwendet (Supremasglas). In besonderen Fällen, wo es sich darum handelte, den Einfluß von verschiedenen anderen Rohrmaterialien (Eisen, Kupfer, Aluminium usw.) auf die Reaktion zu untersuchen, wurden dann Röhren aus dem entsprechenden Material in denselben Dimensionen meist 800 mm lang und hatten eine Lichtweite von 14 mm. Zum gleichmäßigen Erhitzen der Kontaktrohre benutzten wir Aluminiumblocköfen³⁾, die sich sehr gut bewährt haben.

Der Ofen besteht aus einem dickwandigen, zylindrischen Aluminiumblock von 80 mm äußerem Durchmesser, 500 mm Länge mit einer zentralen Bohrung von 24 mm Lichtweite. Um die Temperatur zu messen, ist außerdem eine durch die ganze Länge des Blockes gehende 8 mm weite Bohrung vorhanden. Wesentlich

¹⁾ Vgl. S. 311 ds. Bd.

²⁾ Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1917, S. 20.

³⁾ Vgl. Brennstoff-Chemis S. 323 (1927).

Ges. Abhandl. Z. Kenntnis der Kohle¹⁰

für die Temperaturkonstanz des Aluminiumblockes auf der ganzen Länge ist die Art der Wärmeisolierung. Der Block ist von allen Seiten mit Diatomitsteinen umgeben. Insbesondere sind die beiden Enden des Blockes mit solchen Steinen isoliert, so daß auch in dieser Richtung der Wärmeabfluß gehemmt ist. Dadurch wird auf der ganzen Länge eine Temperaturgleichheit erreicht. Zur automatischen Temperaturregelung wurde anfänglich ein Ostwaldscher Thermoregulator verwendet, der mit einem Gas (am besten Kohlensäure) gefüllt ist, das das Metall (Messing) nicht angreift¹⁾. Zur Aufnahme des Gasgefäßes besaß der Block eine halbkreisförmige, 9 mm tiefe Rinne. Späterhin benutzten wir automatische, vom Luftdruck unabhängige Temperaturregler²⁾. Die Heizung des Ofens erfolgt durch einen Reihenbrenner.

3. Analytische Kontrolle der Reaktion.

Die erste Kontrolle, ob überhaupt eine Reaktion beim überhaupt eine Reaktion beim Überleiten von Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen über Katalysatoren stattfindet, ist in der Messung der Volumänderung (Kontraktion) gegeben, die das Gas bei der Reaktion erleidet. Durch die schon beschriebene Umgehungsleitung läßt sich bei gleichbleibendem Stand des Strömungsmessers diese Kontraktionsmessung leicht ausführen. Dabei ist es zweckmäßig, zuerst während einer Minute das aus dem Kontaktrohr austretende Gas zu messen und dann erst durch die Umgehungsleitung die Strömungsgeschwindigkeit zu kontrollieren. Auf diese Weise wird man die genauesten Resultate erzielen, da bei dem umgekehrten Verfahren durch die vorübergehende Unterbrechung des über den Kontakt gehenden Gasstromes leicht Resultate erhalten werden, die nicht den wirklichen Verhältnissen entsprechen. Weiter kann man dann, besonders in dem Falle, wo kein Wasser als Reaktionsproduct auftritt, durch Bestimmung der Kohlensäure im Reaktionsgas leicht ein Bild gewinnen, in welchem Umfange sich die Reaktion vollzieht, denn die gebildete Kohlensäure ist ja den gebildeten Kohlenwasserstoffen äquivalent. Wir haben dann bei unseren Versuchen anfänglich die Zusammensetzung des Reaktionsgases nach der üblichen Gasanalyse bestimmt, wobei wir besonders auf die Ermittlung der durchschnittlichen Zusammensetzung der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe achteten. Dabei benutzten

¹⁾ Bekanntlich wird diese Temperaturregelung vom Barometersand beeinflusst, ist aber sonst sehr genau.

²⁾ Vgl. Brennstoff-Chemie 11,491 (1930), ds. Bd. Nr. 32.

wir die früher ausgearbeitete Methode¹⁾, die darin besteht, daß das schließlich bei der Analyse erhaltene Kohlenwasserstoff-Stickstoffgemisch mit elektrolytischem Sauerstoff in einem Quarzröhrchen verbrannt wird. Früher benutzten wir dazu Kupferoxyd, das auf Asbest niedergeschlagen war. Im Laufe unserer Arbeiten hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, platinieren Asbest anzuwenden.

Das Verbrennungsröhrchen steht, wie bereits früher beschrieben, einerseits mit einer Gasbürette, in der sich das zu analysierende Gas befindet, in Verbindung, und andererseits mit einer mit einem Dreiweghahn versehenen Gaspipette, die mit konzentrierter Kochsalzlösung gefüllt ist. Durch den Dreiweghahn kann dann der zur Verbrennung benötigte Sauerstoff allmählich dem Kohlenwasserstoffgemisch zugesetzt werden, das man zweckmäßigerweise vorher von der Bürette in die Pipette übergetrieben hat. Durch mehrmaliges Hin und Herleiten gelingt es leicht, eine vollständige Verbrennung zu erreichen.

Die Kontraktion und die Zusammensetzung des Reaktionsgases geben dann schon wesentliche Anhaltspunkte für den Grad des Umsatzes und für die entstandenen Produkte. Aus den erhaltenen Zahlen ist es so leicht möglich, sich annähernd ein Bild über den Verlauf der Reaktion zu machen. Es können auch schon gewisse Schlüsse daraus gezogen werden, ob sich mehr niedrigere und mehr höhere Molekularwasserstoffe gebildet haben.

Später wurden dann durch die Kondensationsanalyse²⁾ eingehende Untersuchungen über Art und Menge der gebildeten gas- und dampfförmigen Kohlenwasserstoffe vorgenommen. Die genaue Durchführung der Kondensationsanalyse wurde bereits beschrieben³⁾. Hier soll nur die Durchführungsform erwähnt werden, die sich bei unseren Arbeiten als zweckmäßig herausgestellt hat. Im allgemeinen genügt es 3 Gruppen von Kohlenwasserstoffen verschiedener Flüchtigkeit mengenmäßig zu bestimmen. 1. Die Menge des Methans. 2. Die des sogenannten Gasols, also der Kohlenwasserstoffe mit 2-4 Kohlenstoffatomen und 3. die Menge des Benzins, d.h. der Kohlenwasserstoffe von C₅ aufwärts, die zwar bei Zimmertemperatur flüssig, hier jedoch dampfförmig im Reaktionsgas vorliegen. Wieviel gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe in den Fraktionen vorhanden sind, haben wir nur bei Bedarf ermittelt.

¹⁾ Brennstoff-Chemie 5,285 (1924).

²⁾ An Stelle der Kondensationsanalyse trat später die direkte Benzinbestimmung mittels aktiver Kohle. Vgl. Brennstoff-Chem. 11,491 (1930), ds. Bd. Nr. 32.

³⁾ H. Tropsch und E. Dittrich. Brennstoff-Chemie 5,169 (1925).

Die Kondensationsanalyse wurde nun in der Weise durchgeführt, daß man 2 Kondensationsrohre der Apparatur für die Kondensationsanalyse mit flüssiger Luft abkühlte und in den evakuierten Apparat das zu analysierende Gas einströmen ließ, wobei durch ein vorgeschaltetes Natriumkalk und Chlorcalciumrohr gleichzeitig die Kohlensäure und die Feuchtigkeit aus dem Gas entfernt wurde. Die Kohlensäure wurde in einer besonderen Probe bestimmt. Während einer halben Stunde wurden etwa 2 Liter Gas durch die Apparatur geschickt und die nichtkondensierten Anteile in einem Gasbehälter gesammelt. Hierauf wurde das Kondensat aus dem ersten Rohr, in dem sich die Hauptmenge befand, unter Evakuieren mit der Töplerpumpe in das zweite Rohr überdestilliert, das dauernd mit flüssiger Luft abgekühlt wurde. Es wurde solange gepumpt, bis sich nichts mehr abpumpen ließ. Das abgepumpte Gas wurde mit dem nichtkondensierten Gas vereinigt, die Gesamtmenge genau gemessen und in der gewöhnlichen Weise analysiert. Die Trennung von Gasol und Benzin erfolgte dann durch fraktionierte Kondensation bei -90° in der üblichen Weise. Das Gasol, das sich ohne weiteres aus der Apparatur mittels der Töplerpumpe entfernen ließ, wurde gemessen und, wie bereits früher beschrieben, analysiert. In der Probe werden auch evtl. Vorhandene geringe Mengen Kohlensäure sowie Sauerstoff bestimmt. Die gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden zusammen durch Verbrennen mit Sauerstoff über platinierterm Asbest bestimmt. Zur Bestimmung des Benzins gingen wir meist so vor, daß wir dieses durch Überleiten von Stickstoff (dessen evtl. Sauerstoffgehalt vorher ermittelt und bei der Analyse berücksichtigt wurde) restlos verdampften und das Benzinstickstoffgemisch genau so wie das Gasol analysierten; nur die Prüfung mit Kalilauge auf Kohlensäure unterließen wir, um eine evtl. Lösung der Benzindämpfe in der Kalilauge zu verhindern. Es ist jedoch auch möglich, das Benzin gewichtsanalytisch zu bestimmen, indem man es in einem von der Apparatur abnehmbaren, mit 2 gut schließenden Hähnen versehenen und vorher gewogenen U-Röhren kondensiert.

Bei der Analyse der Gasproben, welche die Gesamtmenge des Methans enthält, ergaben sich bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe manchmal höhere Kohlenstoffzahlen, als dem Vorhandensein von reinem Methan entspricht. Eine genauere Untersuchung zeigte nun, daß es sich hier wahrscheinlich um Äthan oder Äthylen handelt, das sich teilweise der Kondensation entzogen hat. Eine andere Vermutung, daß die höheren Kohlenstoffzahlen auf Benzinnebel, die bei niedrigen Temperaturen gebildet und nicht vollständig niedergeschlagen worden sind, zurückgeführt werden müssen, hat sich nach eingehender Nachprüfung als unwahrscheinlich erwiesen.

Ermittlung der Ölmengen. Die Ermittlung der Ölmengen geschah in vielen Fällen durch einfache Volummessung des in einer Vorlage aufgesammelten abgetropften Öls. Wenn viel festes Paraffin entstanden war, so wurde dieses durch Erwärmen aus dem Kontaktrohr herausgeschmolzen und so in die Vorlage gebracht. Später haben wir dann, insbesondere bei kurz dauernden Versuchen, eine

einfache Vorrichtung angewandt, um so kleinere Ölmengen quantitativ bestimmen zu können. Zu diesem Zwecke wurde ein Glasrohr, das leicht in das Reaktionsrohr paßte, in dieses so weit hineingeschoben, daß es bis in die Zone reichte, wo noch keine Abscheidung der gebildeten höher siedenden Kohlenwasserstoffe erfolgt. Der gasdichte Abschluß nach außen wird nach einem über das kalte Ende des Kontaktrohres gezogenen Gummischlauch erzielt. Das eingeschobene Rohr wird vorher gewogen und durch Zurückwägen kann dann das in ihm kondensierte Öl quantitativ bestimmt werden.

Im allgemeinen gingen wir von dem Prinzip aus, die Versuche möglichst einfach zu gestalten, da eine eingehende Untersuchung nur dann Zweck hatte, wenn die wirksamste Kontaktkombination erkannt war. Zuerst sollen die Versuche geschildert werden, die zur Auffindung des brauchbarsten Kontaktes vorgenommen wurden. Sie werden hier nicht in historischer Reihenfolge gebracht, sondern nach anderen Gesichtspunkten geordnet, so daß die Resultate nicht als gleichwertig anzusehen sind, sondern je nach dem Stand unserer damaligen Kenntnisse beurteilt werden müssen. Es ist wichtig, dies anzuführen, da eine Nachprüfung mancher Versuche mit den Erfahrungen, die wir heute haben, sicherlich manches verbessern würde.

4. Versuche mit reinen Metallen ohne Zusatz.

Die ersten Versuche über die katalytische Wirksamkeit der verschiedenen Stoffe für die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und wasserstoffhaltigen Gasen bei Atmosphärendruck, wurden mit Substanzen ausgeführt, die nicht auf Träger aufgebracht waren. Die Kontakte wurden dabei teils in Pulverform angewandt, teils wurde dieses Pulver brikkettiert. Ein wesentlicher Unterschied in der Wirksamkeit konnte dabei nicht beobachtet werden. Die brikkettierten Kontakte zerfallen nach längerer Betriebszeit. Um leichter die zu untersuchenden Katalysatoren handhaben zu können, haben wir dann auch versucht, die Katalysatoren auf Träger aufzubringen. Zuerst wurde keramische Masse, wie sie für die Schwefelsäurekontakte Verwendung findet, geprüft; sie wurde uns von der Firma Gebr. Zieren, Berlin, geliefert. Es standen uns zwei Qualitäten zur Verfügung, eine hellere und eine dunklere. Letztere Masse war stärker gebrannt. Von den mit dieser Masse hergestellten Kontakten ist nur soviel zu erwähnen, daß ihre anfängliche Wirksamkeit zwar ungefähr die gleiche war, wie die der Pulverkontakte, daß sie aber

wegen der geringen Kontaktmengen rasch nachließ. Auf diese Erscheinung werden wir später noch ausführlich eingehen. Die Zierensche Masse nimmt nur $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{7}$ von ihrem Gewicht an Metalloxyd auf.

Asbest als Träger lieferte zum Teil sehr gute Ergebnisse, doch haben wir auch dieses Material verlassen. Weil die auf den Asbest aufgebrauchte Kontaktmasse leicht herunterfällt und dann leicht Verstopfungen im Kontakt eintreten.

Wir versuchten dann eine andere Verfestigungsform für die Kontakte. Wir mischten dem Kontaktpulver etwa 20% Stärke zu, die mit Wasser zu einem Brei angerührt war. Dann wurde die Masse bei 105° getrocknet und in Stücke von etwa 5 mm \varnothing zerkleinert. Nach dem Erhitzen des Kontaktes wirkte das hinterbleibende Kohlenstoffskelett als Träger und es wurden feste, jedoch poröse Kontaktstücke erhalten. Später haben wir dann, um eine gleichmäßige Korngröße zu erzielen, die Formung des Kontaktes mittels Stärke auf folgende Weise durchgeführt.

Das mit Stärkekleister versetzte Kontaktpulver wurde unter Umrühren solange erwärmt, bis die Masse eine gallertartige Konsistenz angenommen hatte. Diese wurde dann mittels einer Presse durch eine 2 bis 3 mm weite Drüse gepreßt. Die so erhaltenen Fäden wurden, um ein Zusammenkleben zu verhindern, mit etwas Kontaktpulver bestreut und dann an der Luft etwas getrocknet. Hierauf wurden sie mit einem sogenannten Blitzschneider, der aus einer Reihe von parallelen Stahlrädchen besteht, er wird im Hausehalt zum Zerkleinern von Eiern und zur Herstellung von Nudeln benützt, in zylindrische Stückchen von etwa 5 mm Höhe zerschnitten. Der Kontakt wurde dann durch Erhitzen zersetzt, wobei die Form erhalten blieb.

Die Kontakte zeigten gute und ebenso lange Wirksamkeit, wie die gewöhnlichen Pulverkontakte; allerdings fand ein allmählicher Zerfall des Katalysators statt, besonders wenn man ihn öfters mit Luft regenerierte.

Wir haben uns daher nach anderen brauchbaren Trägermaterialien umgesehen und ein solches in einer Masse gefunden, die aus Sand von bestimmter Korngröße mit einigen Prozenten Natronwasserglas als Bindemittel von der Firma Schumachersche Fabrik, Stuttgart, hergestellt und in den Handel gebracht wird. Diese Masse wird in nachstehenden Ausführungen immer als Stuttgarter Masse bezeichnet. Sie ist sehr porös und kann bis 50% ihres Gewichtes an Metalloxyd aufnehmen. Durch Auskochen der Masse mit Wasser lassen sich geringe Mengen von Sulfaten extrahieren. Wir haben sie daher Anfänglich mit Wasser oder mit ver-

dünnter Salpetersäure behandelt, um eine Schädigung des Kontaktes durch die geringe Sulfatmenge zu verhindern. Dann haben wir uns aber durch Vergleichsversuche überzeugt, daß diese minimalen Schwefelmengen die Wirksamkeit der Kontakte nicht beeinflussen, so daß für die meisten der späteren Versuche die Masse so verwendet wurde, wie sie uns die erwähnte Firma lieferte. Erwähnt soll hier noch werden, daß wir uns auch Masse aus schwefelfreiem Wasserglas herstellen ließen; aber auch diese verhielt sich nicht anders als die gewöhnlich gelieferte.

Wir haben dann auch noch verschiedene andere Trägersubstanzen für unsere Katalysatoren geprüft. Über diese Vorgänge sowie über den Einfluß der Trägersubstanzen auf die Reaktion werden wir in einem besonderen Kapitel sprechen. Hier sollen nur die Versuche angeführt werden, die sich mit der Prüfung von Katalysatoren auf ihre Wirksamkeit beschäftigen und die zum Teil mit pulverförmigen Kontakten, zum Teil aber auch mit solchen auf Stuttgarter Masse durchgeführt worden sind.

a) Versuche mit Eisen. Eisen wurde bereits bei den allerersten Versuchen auf seine katalytische Wirksamkeit geprüft. Wir verfahren damals in der Weise, daß wir käufliches Eisenoxyd aus Oxalat (Haklbaum) mit Wasserstoff bei 500° reduzierten. Ein Gasmisch, bestehend aus Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 2 wurde über diesen Katalysator bei verschiedenen Temperaturen geschickt und es wurden dabei Reaktionsgase erhalten, die folgende Volumprozentzahlen an Kohlenwasserstoffen aufwiesen.

Temperatur °C	s.K.W.	C_nH_{2n+2}	n
305	0.3	2.0	1.8
310	--	0.9	2.2
340	0.6	1.5	1.6

s.K.W. in der Tafel bedeutet den Volumprozentgehalt an solchen Kohlenwasserstoffen, die sich in rauchender Schwefelsäure lösen. Wie wir später festgestellt haben, handelt es sich hier nicht nur um ungesättigte Kohlenwasserstoffe, a.B. Äthylen, sondern auch um höhere Kohlenwasserstoffe von Benzineharakter. In der 2. Spalte findet sich der Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen und die 3. Spalte gibt die durchschnittliche Zusammensetzung dieser gesättigten Kohlenwasserstoffe. Man sieht aus der Tafel, daß der Kontakt zwar nicht besonders aktiv war, daß er jedoch unzweifelhaft außer Methan höhere Kohlenwasserstoffe lieferte.

Später haben wir dann Versuche mit reinen Eisenkatalysatoren wiederholt und folgendes festgestellt: Eisenoxyd wurde aus Nitrat durch Glühen hergestellt und davon 16g in einem eisernen Kontaktrohr zur Anwendung gebracht. Es wurde hier deshalb ein Eisenrohr statt eines Glasrohres benützt, um die später noch ausführlich zu schildernde Wirkung des Alkalis, die das Glasrohr evtl. Ausüben konnte, auszuschalten. Um die innere Fläche des Eisenrohres möglichst restlos von Schwefelverbindungen zu befreien, wurde es tagelang bei 700° in einem lebhaften Wasserstoffstrom ausgeglüht, bis das abströmende Gas mit alkalischer Bleilösung nurmehr ganz geringe Reaktion ergab.

Über den Katalysator wurde dann bei 270° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 Liter pro Stunde Wassergas geschickt. Eine vorherige Reaktion mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen war also nicht vorgenommen worden. Nach 20stündigem Betrieb betrug die Kontraktion 21% und im Reaktionsgas waren 17% Kohlensäure vorhanden. Diese maximale Kontraktion hielt dann weitere 50 Stunden an, um hierauf langsam abzusinken. Nach 115stündigem Betrieb war jedoch immer noch eine Kontraktion von 18% zu bemerken. Eine nach 50stündiger Betriebsdauer durchgeführte Kondensationsanalyse ergab je cbm angewandtes Wassergas (trocken 0° , 760) 1.9g Methan, 35.4g Gasol, 7.6g Benzin, 4.0 g Öl.

Wurde der Versuch unter sonst gleichen Bedingungen in einem Rohr aus weichem Glas durchgeführt, so war eine viel höhere Ausbeute an flüssigen, hochsiedenden Kohlenwasserstoffen zu bemerken. Es bildeten sich etwa 14g Öl pro cbm Wassergas. Es war unzweifelhaft eine Aktivierung des Kontaktes durch das im Glas vorhandene Alkali eingetreten, die in der Richtung geht, daß die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe begünstigt wird. Auf diese Aktivierung durch Alkali wird noch zurückgekommen werden.

Es wurden ferner Versuche mit reinem Eisenoxyd durchgeführt, das nach Baudisch und Welo¹⁾ hergestellt worden war.

Wir fällten das Fe_3O_4 durch reine Natrolauge aus der Ferro-Ferrisulfatlösung aus wuschen den Niederschlag unter Zentrifugieren solange, bis das Waschwasser neutral reagierte. Das braunschwarze Pulver wurde bei 105° getrocknet und je 7g in 3 Rohre von etwa 5mm lichter Wiete gefüllt, die in ein und demselben Aluminiumblockofen gleichzeitig erhitzt wurden. Die eine Füllung war umbehandelt, die zwiete war vorher bei 330° mit Sauerstoff behandelt worden, um das von Baudisch und Welo beschriebene aktive Eisenoxyd (Fe_2O_3) zu bilden. Die dritte Füllung war nach der gleichen Behandlung bei 330° einige Stunden im elektrischen Ofen auf 550° erhitzt worden. In beiden Fällen ging die Farbe des Oxyds von dunkelbraun in hellrotbraun über. Beim Überleiten von Wassergas von 270°

¹ Chem.-Ztg. 49,661 (1925).

erwies sich der unbehandelte Eisenkontakt noch am aktivsten. Die Kontraktion betrug hier allerdings auch nur 12% bei einer Gasgeschwindigkeit von 1 Liter pro Stunde. Der bei 330° mit Sauerstoff behandelte Kontakt, der also aktives Eisenoxyd darstellen sollte, gab eine Höchstkontraktion von 6.4% bei schwachem Benzingeruch im Abgas. Noch weniger aktiv war der auf 550° erhitzte Kontakt, der eine Höchstkontraktion von 3% ergab.

Man kann aus den Versuchen schließen, daß das aktive Eisenoxyd von Baudisch und Welo nach der Reduktion zwar einen wirksameren Kontakt gibt, als das inaktive, daß jedoch seine Aktivität immer noch geringer ist, als der durch Reduktion von Fe_3O_4 erhaltene, aus dem er durch Erhitzen im Sauerstoffstrom gebildet worden ist.

Es wurden dann auch einige Versuche mit Eisen auf Trägersubstanzen durchgeführt, da man evtl. Eine Erhöhung der Wirksamkeit des Eisens erwarten konnte, wenn es durch Träger in feinere Verteilung gebracht wurde. Dies war jedoch nicht der Fall. So ziegte z.B. Eisen auf Asbest, durch Verglühen des mit Nitrat getränkten Materials hergestellt, nur geringe Aktivität. Eisen auf Stuttgarter Masse verhielt sich so wie ein rein-er Eisenkontakt.

b) Versuche mit Kobalt¹⁾. Die ersten Versuche wurden mit käuflichem Kobaltoxyd, das gepreßt und dann auf entsprechende Korngröße gebracht worden war, durchgeführt.

Es kamen 20g Kontaksubstanz zur Anwendung, die bei 350° mit Wasserstoff reduziert wurden. Hierauf wurde mit Wassergas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1.6 Liter pro Stunde gearbeitet.

In Tafel 1 finden sich die Beobachtungen Zusammengestellt.

Aus Tafel 1 ist ersichtlich, daß reines Kobalt bei niedrigen Temperaturen befähigt ist, höhere Kohlenwasserstoffe zu bilden. Mit steigender Temperatur läßt ihre Bildung jedoch immer mehr nach, während die Methanbildung in den Vordergrund tritt. Bei 350° sind kaum mehr höhere Kohlenwasserstoffe entstanden, höchstens Spuren, die in rauchender Schwefelsäure löslich waren. Bei 400° bestanden die gebildeten Kohlenwasserstoffe aus reinem Methan. Nachträglich stellten wir dann fest, daß das benutzte Kobaltoxyd etwas chlorhaltige Bestandteile ausziehen, so daß wahrscheinlich eine Verunreinigung mit etwas Alkalichlorid

¹⁾ Über die späteren Ergebnisse mit Kobaltkatalysatoren vgl. Brennstoff-Chem. 13,61 (1932), ds. Bd. Nr. 34.

vorhanden gewesen ist. Ob dadurch eine gewisse Aktivierung des Kontaktes eingetreten ist, konnten wir damals nicht entscheiden. Eine Besichtigung des nach dem Betrieb bei 400° aus dem Rohr genommenen Katalysators zeigte, daß auch bei dieser hohen Temperatur nur eine geringe Kohlenstoffabscheidung stattgefunden hatte. Bei den Versuchen entstanden auch größere Mengen von Reaktionswasser, dessen saure Reaktion auf die schon erwähnte Verunreinigung des Kobalts mit Chloriden zurückzuführen war. Eine Prüfung auf Formaldehyd mit Carbazol-Schwefelsäure fiel negativ aus.

Tafel 1.

Temp. °C	Kon- traktion %	In Vol. -Prozenten						Bemerkungen
		CO ₂	s.K.W.	CO	H ₂	C _n H _{n+2}	n	
250	22.2	3.6	1.4	45.4	42.3	1.4	2.2	Starker Petroleum - geruch
300	32.6	8.3	4.1	40.3	37.7	4.0	1.38	hellgelbes, halb- festes Öl, Gas besitzt starken Benzingeruch
350	60.3	32.5	0.3	2.3	26.1	27.9	1.0	Keine sichtbare Öl- bildung
400	59	33.2	---	3.1	23.2	30.7	1.0	

Später wurden dann genauere Versuche mit reinem Kobalt durchgeführt.

Aus Kobaltnitrat wurde durch Glühen Kobaltoxyd hergestellt. Es kamen 40g diese Oxydes zur Anwendung. Die Reduktion des Katalysators erfolgte mit Wassergas bei 240°, die Strömungsgeschwindigkeit betrug während des ganzen Versuchs 4 Liter pro Stunde. Nach beendgter Reduktion wurde die Temperatur auf 250° gesteigert. Die Höchstkontraktion, die 24% betrug, wurde nach 23 Betriebs-stunden erreicht und während weiterer 22 Stunden hielt sich die Kontraktion zwischen 24-20% wobei das Reaktionsgas 6-7% Kohlensäure aufwies. In 48 Stunden entstanden 0.6g Öl und 3.8g Wasser. Hierauf wurde der Katalysator mit Luft oxydiert und dann wiederum bei 250° mit Wassergas betrieben. Der Reaktionsverlauf war etwa der gleiche, wie in der ersten Betriebsperiode. Nach 88 Stunden konnte noch eine Kontraktion von 20% gemessen werden. Nach einer weiteren Oxydation arbeitete der Kontakt bei 250° mit 23-25% Kontraktion. Eine in diesem Stadium durchgeführte Kondensationsanalyse ergab, auf den Kubikmeter Wassergas gerechnet, 30.5g Methan, 17.1g Gasol, 9.5g Benzin, 1.0g Öl, während sich 21g Wasser pro cbm Ausgangsgas bildete. Der Kohlensäuregehalt des Endgases betrug durchschnittlich 8%. Der Kontakt wurde wiederum

oxydiert und dann bei 230° betrieben, wobei eine maximale Kontraktion von 14% festgestellt wurde. Die Kohlensäure im Endgas betrug 4-5%.

Also auch durch diese genaueren Versuche ist der Nachweis erbracht, daß das Kobalt ohne jeden Zusatz befähigt ist, höhere Kohlenwasserstoffe zu bilden, allerdings tritt bei den hier angewendeten Reaktionstemperaturen die Methanbildung noch sehr hervor, während insbesondere die flüssigen Kohlenwasserstoffe nur in verhältnismäßig geringen Ausbeuten entstehen.

c) Versuche mit Nickel. Der Katalysator wurde in der Weise hergestellt, daß 50g Nickelnitrat. Entsprechend 10g Metall, durch Glühen in das Oxyd übergeführt wurde, das dann bei 350° mit Wasserstoff reduziert wurde. Bei den Versuchen, deren Ergebnisse in Tafel 2 angeführt sind, wurde in allen Fällen mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 Liter pro Stunde gearbeitet. Es wurden Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische verschiedener Zusammensetzung bei steigenden Temperaturen geprüft.

Tafel 2.

CO:H ₂	Temp. °C	Kon- traktion %	Zusammensetzung des Reaktionsgases in Vol.-Prozenten					
			CO ₂	s.K.W.	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	n
0.85 : 1	205	9	1.3	---	43.2	43.2	2.3	1.3
0.85 : 1	272	50	12.0	0.4	37.0	9.2	27.5	1.0
3.6 : 1	233	63.9	1.0	0.6	77.5	16.0	1.4	1.7
4.2 : 1	270	11.5	0.8	0.3	81.9	10.8	2.4	1.2
4.2 : 1	317	25.6	15.7	0.3	70.1	3.4	6.9	1.0
6 : 1	166	0.0						
6 : 1	205	0.0						
6 : 1	270	10.4	0.8	0.4	87.8	4.9	2.7	1.3

Man sieht aus den Zahlen in Tafel 2, daß auch das Nickel befähigt ist, höhere Kohlenwasserstoffe zu bilden, allerdings ist diese Eigenschaft nur in geringem Maße ausgeprägt¹⁾. Ganz allgemein kann man sagen, daß auch hier bei steigenden Temperaturen die Bildung von Methan immer mehr hervortritt. Bemerkenswert ist auch noch, daß in erster Linie Gasgemische, die einen bedeutenden Überschuß an Kohlenoxyd enthalten, unter sonst gleichen Bedingungen größere Mengen von höheren Kohlenwasserstoffen geben, als kohlenoxydarmer Gasgemische. Wenn man unter den von Sabatier angegebenen

¹⁾ Cher die saäteren Ergebnisse mit Nickelkontakten vgl. Brennstoff-Chem. 12,225 (1931), ds. Bd. Nr. 33.

Bedingungen, also mit wasserstoffreichen Gasen arbeitet, so erhält man, wie wir uns auch schon öfter überzeugen konnten, nur Methan. Während z.B. ein Gas, das etwa der Zusammensetzung des normalen Wassergases entsprach, bei 270° kaum mehr höhere Kohlenwasserstoffe gebildet hat, konnte bei kohlenoxydreichen Gasen bei derselben Temperatur das Auftreten von höheren Kohlenwasserstoffen deutlich nachgewiesen werden. Es handelt sich hier je doch um solche Kohlenwasserstoffe, die gasförmig sind, also Gasol; flüssige Kohlenwasserstoffe, insbesondere solche ölige Natur konnten bei diesem Versuche mit reinem Nickel nicht beobachtet werden.

Versuche, bei denen Nickel auf keramische Masse (Zieren) oder auf Stuttgarter Masse aufgetragen war, erzielten keine neuen Ergebnisse, doch konnte auch hier die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe einwandfrei nachgewiesen werden.

d) Versuche mit Ruthenium. Auch hier haben wir schon frühzeitig einige Versuche durchgeführt, die bei Anwendung von 3g Feinverteiltem Ruthenium (Heraeus) und einem Gas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3 enthielt, deutlich zeigten, daß bei 290° außer Methan auch Spuren von höheren Kohlenwasserstoffen entstehen.

Wir erhielten unter diesen Reaktionsbedingungen ein Endgas, das 5.8% Kohlenwasserstoffe mit einer durchschnittlichen Kohlenstoffzahl $n = 1.14$ aufwies. Nachdem der Kontakt bei 600° mit Luft behandelt worden war, konnten wir bei 300-315° ein Reaktionsgas gewinnen, das 0.3% durch rauchende Schwefelsäure absorbierbare Bestandteil und 71.9% Methan-Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffzahl $n = 1.04$ enthielt.

Spätere Versuche, die mit Wassergas vorgenommen wurden, ergaben, daß sich bei 300° deutlich höhere Kohlenwasserstoffe bildeten. Bei 400° war dies nur der Fall, wenn mit Wassergas gearbeitet wurde, nicht aber mit einem wasserstoffreichem Gas, das Kohlenoxyd zu Wasserstoff im Verhältnis 1 : 6 enthielt.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß auch das Ruthenium die Fähigkeit besitzt, außer Methan höhere Kohlenwasserstoffe zu bilden und daß auch hier wieder diese Eigenschaft als eine Funktion der Temperatur erkannt wurde.

Das Mangan gehört zwar nicht zu den Metallen, von denen man weiß, daß sie die Bildung von Methan aus Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen katalysieren können. Trotzdem haben wir es öfter allein oder auch, wie später beschrieben werden wird, mit Zusätzen geprüft, da man wegen seiner Fähigkeit Carbide zu bilden, auch

hier eine Wirksamkeit ja ohne weiteres nicht von der Hand weisen konnte. Zu bedenken ist allerdings, daß es aus seinen Oxyden nicht reduzierbar ist.

Mangannitrat auf Stuttgarter Masse aufgebracht, wurde geglüht und mit Wassergas zwischen 250 und 275° betrieben. Der Kontakt erwies sich als vollständig inaktiv. Auch als er mit Wasserstoff bei 350° reduziert wurde, gab er bei 250° mit Wassergas nur eine Kontraktion von 5%. Das Reaktionsgas hatte jedoch weder einen Geruch nach Benzin, noch wurden irgendwelche flüssige Reaktionsprodukte gebildet.

5. Versuche mit Katalysatoren, die aus Gemischen von solchen Metallen bestehen, die allein zur Bildung von Methan oder höheren Kohlenwasserstoffen geeignet sind.

a) Versuche mit Eisen-Kobaltkatalysatoren. Auch diese Versuche liegen zeitlich ziemlich weit auseinander und sind daher nicht gleichwertig zu beurteilen. Die einzelnen Versuche sind hier chronologisch geordnet.

Ein Katalysator, der durch Erhitzen von käuflichem Eisenoxyd aus Oxalat mit Kobaltoxydul im Verhältnis 1 : 1 hergestellt und bei 350° mit Wassergas reduziert worden war, lieferte bei einer Temperatur von 260-264° und einer Gasgeschwindigkeit von 0.5 Liter pro Stunde mit einem Gas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff in Verhältnis 1 : 2 enthielt, ein Reaktionsgas, das bis zu 2.9% mit rauchender Schwefelsäure absorbierbare Verbindungen und 14-17 Volumprozent gesättigt Kohlenwasserstoffe enthielt. Die durchschnittliche Zusammensetzung derselben entsprach einer Kohlenstoffzahl 1.9-2.2. Bei 270° und einer Gasgeschwindigkeit von 2.4 Liter pro Stunde wurde mit Wassergas eine Volumkontraktion von 27.5% beobachtet. Der Gehalt an „schweren Kohlenwasserstoffen“ betrug 2.5%, außerdem waren 1.9% Paraffinkohlenwasserstoffe entstanden, die eine Kohlenstoffzahl von 1.95 aufwiesen.

Weiter wurden Versuche mit einem Katalysator vorgenommen, der durch Zusammenschmelzen von Eisen- und Kobaltnitrat und Glühen der Nitrat und Reduzieren des Oxydgemisches mit Wasserstoff bei 350° erhalten worden war. Eisen und Kobalt waren im Verhältnis 1 : 1 vorhanden. Es wurde mit einem Gasgemisch gearbeitet, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 2 enthielt. Bei einer Temperatur von 260° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 15 Liter pro Stunde wurde eine Volumkontraktion von 55-36% beobachtet und das Reaktionsgas besaß folgende Zusammensetzung in Volumprozenten: 2.9 CO₂, 0.8 s. K. W., 2.3 CO, 51.7 H₂, 15.2 C_nH_{2n+n} (n = 1.59). Wurde mit Wassergas gearbeitet, so wurde bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 16 Liter pro Stunde bei 240° ein Reaktionsgas erhalten mit folgender Zusammensetzung in Volumprozenten: 9.3 CO₂, 2.8 s. K. W., 23.9 CO, 44.2 H₂, 1.0 C_nH_{2n+2} (n = 2.7). Die Kontraktion betrug dabei 28%. Bei höheren Temperaturen, z. B. bei 290°, stieg die Kontraktion beträchtlich an, der Gehalt an höheren Kohlenwasserstoffen

fiel jedoch stark ab. Es waren im Reaktionsgas vorhanden: 0.2% s.K.W. und 18.1% Paraffinkohlenwasserstoffe, die eine durchschnittliche Zusammensetzung von $n = 1.1$ aufwiesen. Die Kontraktion betrug 61.6%.

Ein Katalysator, der Eisen und Kobalt im Verhältnis 2 : 1 enthielt und in der üblichen Weise aus den Nitraten hergestellt und bei 350° mit Wasserstoff reduziert worden war, gab mit Wassergas bei 270° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 6 Liter pro Stunde eine Volumkontraktion von 47%. Die Wasserbildung war gering, die Reaktion ging zum größten Teil über die Kohlensäure¹⁾. Das Reaktionsgas roch stark nach Benzin und hatte folgende Zusammensetzung in Volumprozenten: 23.0 CO₂, 0.5 s.K.W., 0.2 O₂, 3.1 CO, 42.1 H₂, 10.9 C_nH_{2n} ($n = 1.79$). Es wurde dann mit einem Katalysator von gleicher Zusammensetzung, bei dem das Eisenoxyd in die Kobaltnitratschmelze eingetragen worden war und der zuletzt mit Wasserstoff bei 350° reduziert worden war, gearbeitet. Das Ausgangsgas war Wassergas, die Strömungsgeschwindigkeit betrug 3.4 Liter pro Stnde, die Reaktionstemperatur 270°. In Tafel 3 sind die Ergebnisse angeführt.

Tafel 3.

Betriebsdauer Stunden	Kontraktion %	Zusammensetzung des Reaktionsgases in Volumprozenten						
		CO ₂	s.K.W.	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	n
0.75	48	28.3	0.8	0.1	5.6	49.0	8.8	2.01
3	45	27.3	1.6	0.1	6.9	48.2	7.2	1.68
9	37	16.8	1.1	0.5	22.8	47.8	4.9	1.57
10½	30	12.5	1.1	0.4	29.3	45.3	3.6	1.58
15½	15.5	6.2	1.0	0.3	37.1	48.1	1.0	2.20
18	14.7	6.2	0.6	0.1	36.1	49.1	1.8	2.28
21½	13.7	5.8	0.6	0.3	36.3	49.0	1.8	1.72
26	15.1	5.9	0.5	0.3	36.7	48.5	2.1	1.62
34	16.6	5.3	0.7	0.2	37.4	47.9	1.7	1.47

Die Versuche werden so durchgeführt, daß der Kontakt am Abend im Wassergasstrom abgekühlt und am Morgen wieder angeheizt wurde. Es waren also keine Dauerversuche, wie wir sie später ausschließlich durchführten. Die Zahlen in Tafel 3 zeigen, daß die Wirksamkeit des Katalysators allmählich nachläßt.

b) Versuche mit Eisen-Nickelkatalysatoren. Ein Katalysator (Fe : Ni = 1 : 1), der aus dem Gemisch der Nitrats in der üblichen Weise erhalten und bei 250° mit Wasserstoff reduziert worden war, ergab bei einer Schichtlänge von 20 cm mit Wassergas die in Tafel 4 angeführten Zahlenwerte.

Der Kontakt erwies sich als verhältnismäßig aktiv, auch bei hoher Strömungsgeschwindigkeit gab er noch gute Kontraktionen und es war auch eine Bildung

¹⁾ Über den verschiedenen Reaktionsverlauf an Eisen- und Kobaltkontakten wird später ausführlich gesprochen werden.

von flüssigen Reaktionsprodukten zu bemerken. Das Gas roch stark nach Benzin, die Wasserbildung war ebenfalls stark.

Ein Eisen-Nickel-(1: 1)-Katalysator auf Stuttgarter Masse in der üblichen Weise dargestellt, gab bei einer Schichtlänge von 30 cm, einer Temperatur von 250° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. mit Wassergas direkt in Betrieb genommen, nur ein ganz langsames Ansteigen der Kontraktionen. Erst nach 90 Betriebsstunden war eine solche von 25% zu beobachten. Sie fiel dann allmählich wieder ab. Bei der Höchstkontraktion wurden pro cbm Wassergas 15.0g Methan, 30.3g Gasol und 3g Benzin erhalten.

Tafel 4.

Temp. °C	Strömungs- geschwindig- keit l/Stde.	Kon- traktion %	Zusammensetzung des Reaktionsgases in Vol.-Prozenten						
			CO ₂	s.K.W.	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	n
250	20	42							
270	16.7	49	12.2	1.7	1.4	41.8	21.0	11.3	1.43
277	36	23	3.6	0.3	0.4	51.5	35.0	4.6	1.41
273	14.8	36	6.4	0.3	0.6	47.2	34.6	6.3	1.43
270	14.8	40	3.7	0.6	0.1	49.4	37.6	4.9	1.27

Das Bild änderte sich auch nicht, als der Kontakt oxydiert und wieder mit Wassergas in Betrieb genommen wurde. Erst als der Kontakt bei 350° mit Wassergas sofort eine Kontraktion von 37%, die aber schon nach 1 Stunde auf 21% zurückging.

Dasselbe beobachteten wir bei einem Eisen-Nickelkontakt (4: 1) auf Stuttgarter Masse. Auch hier wurde mit Wassergas ohne vorherige Reduktion mit Wasserstoff nur eine Höchstkontraktion von 18% beobachtet. Die Kondensationsanalyse ergab pro cbm Wassergas 31.8g Methan, 24.3g Gasol und 7.2g Benzin. Wurde der Kontakt mit Wasserstoff bei 350° reduziert – 34 war vorher längere Zeit in Betrieb gewesen und zwischendurch einige Male oxydiert worden 00 so zeigte er anfänglich eine hohe Kontraktion, die nach kurzer Zeit nachließ.

Tafel 5.

Strömungs- geschwindig- keit l/Stde.	Kon- traktion %	CO ₂	s.K.W.	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	n
3.36	64.3	18.2	0.8	0.2	1.1	34.0	33.3	1.26
6	58	32.1	0.4	0.3	1.0	38.5	18.5	1.42
12	48.7							
24	36.6	26.1	0.6	0.1	6.0	52.9	6.9	1.19

Über das Verhalten von Eisen-Nickelkontakten kann man sagen, daß sie ohne vorherige Reduktion mit Wasserstoff nur ver-

hältnisbäßig langsam aktiv werden. Die Behandlung mit Wasserstoff bei 350° führte zwar rasch zu einer großen Aktivität, die jedoch nicht anhielt.

c) Versuche mit Eisen-Kobalt-Nickelkontakten. Ein Kontakt, der die 3 Metalle im Verhältnis 2 : 1 : 1 enthielt und aus dem Gemisch der Nitrate hergestellt worden war, wurde bei 350° mit Wasserstoff reduziert und hierauf mit Wassergas bei 270° betrieben. Die Reaktion ging auch hier unter starker Wasserbildung vor sich. Die Ergebnisse sind aus Tafel 5 ersichtlich.

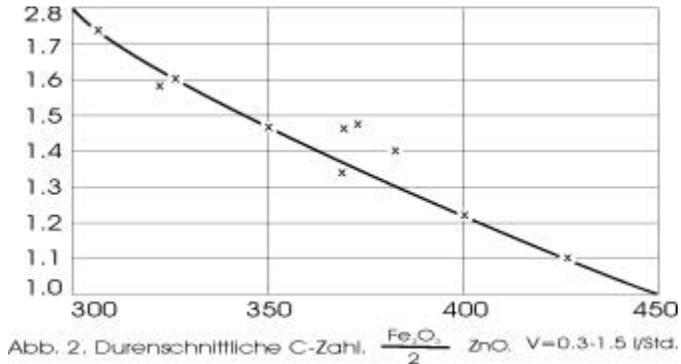
Bei hoher Strömungsgeschwindigkeit (24 Liter pro Stunde) war auch starke Bildung von Ölnebeln zu beobachten.

6. Versuche mit Katalysatoren, die aus einem Metall bestehen, das zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe geeignet ist und einem schwer oder nicht reduzierbaren Oxyd.

a) Versuche mit Eisen-Katalysatoren.

Eisen-Zinkoxyd. Diese Katalysatorkombination verwendeten wir bei dem ersten Kontakt, bei dem wir das Auftreten von höheren Kohlenwasserstoffen beim Arbeiten unter Atmosphärendruck beobachten konnten. Aus historischen Gründen möchten wir die ersten Versuche auführen. Käufliches Eisenoxyd (aus Oxalat) und Zinkoxyd wurde zu gleichen Teilen gemischt, die Mischung brikettiert und bei einer Temperatur von etwa 400° unter Druck reduziert. Dieser Katalysator gab dann, in einer Schichtlänge von 30cm angewandt, beim Überleiten eines Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3 bei einer Temperatur von 365° ein Reaktionsgas von folgender Zusammensetzung in Volumprozenten: 10.6 CO₂, 1.5 s.K.W., 0.3 O₂, 12.9 CO, 66.5 H₂, 2.9 C_nH_{2n+2} (n = 1.27). Mit langsamer Strömungsgeschwindigkeit wurde bei 370° ein Reaktionsgas von folgender Zusammensetzung in Volumprozenten erhalten: 13.2 CO₂, 0.5 s.K.W., 0.1 O₂, 6.8 CO, 61.1 H₂, 10.0 C_nH_{2n+2} (n = 1.21). Die beiden Versuche zeigten also schon, daß bei Atmosphärendruck aus Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen durchaus nicht nur reines Methan entsteht, wie man bisher angenommen hatte, sondern daß die durchschnittliche Zusammensetzung der Paraffinkohlenwasserstoffe auf die Anwesenheit von höheren Kohlenwasserstoffen außer Methan hinweist. Außerdem waren ja auch noch Kohlenwasserstoffe entstanden, die sich in rauchender Schwefelsäure lösten. Es wurden dann mit dem gleichen Katalysator zahlreiche Versuche durchgeführt. Bei denen Gaszusammensetzung, Reaktionstemperatur und Strömungsgeschwindigkeit

keit variiert wurden. Wir erkannten bald, daß die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe sehr von der Reakstemperatu abhängt. Bezüglich der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe, die sich in rauchender Schwefelsäure nicht gelöst hatten, ergaben sich die in Abb. 2 dargestellten Beziehungen, t ist die Readtionstemperature, n die durchschnittliche Kohlenstoffzahl der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} .



Die Menge der durch rauchende Schwefelsäure absorbierbaren Kohlenwasserstoffe schwankte bei diesen Versuchen in weiten Grenzen von 0 bis 2.4 Volumprozenten vom Reaktions gas. Schon bei den ersten Versuchen wurde die Bildung geringer Ölmengen beobachtet.

Bei weiteren Versuchen konnten wir dann die Temperatur wesentlich senken und kamen schließlich bei Eisen-Zinkoxyd bis auf 270° herunter.

Eisen-Aluminiumoxydkontakte. Die Herstellung erfolgte durch Zusammenschmelzen von Eisennitrat mit Aluminiumnitrat in einem solchen Mengenverhältnis, daß der reduzierte Katalysator 15% Aluminiumoxyd enthielt. Die Reduktion erfolgte mit Wasserstoff bei 290° bis 300°. Unter verschiedenen Bedingungen wurden dann die in Tafel 6 angeführten Volumprozentzahlen an Kohlenwasserstoffen, bezogen auf das Reaktionsgas, erhalten.

Eisen-Bleioxyd. Eisenoxyd durch Glühen aus Nitrat erhalten, wurde mit Bleicarbonat in einem solchen Verhältnis gemischt, daß die Metalle gewichtsmäßig sich 1 : 1 verhielten. Der Kontakt wurde direkt mit Wassergas in Betrieb genommen bei einer Gasgeschwindigkeit von 4 Liter pro Stunde und einer Kontaktlänge von 20cm. Die Höchstkontraktion betrug nach 23 Stunden 8.5%. Nach 54 Betriebsstunden war eine Kontraktion von 7.1% zu bemerken. Eine Kondensationsanalyse in diesem Stadium ergab pro cbm angewandtes Wassergas die

Bildung von 3.1g Methan, 14.2g Gasol und 2.6g Benzin. Die Ölbildung war sehr gering. Von dem Katalysator ist also zu sagen, daß er wenig Aktivität zeigte und daß hauptsächlich Gasol gebildet wurde.

Tafel 6.

CO : H ₂	Temperatur °C	Strömungsgeschwindigkeit l/Stde.	Volum-Prozente		
			s.K.W.	C _n H _{2n+2}	n
1 : 2	245	0.4	0.0	2.3	1.74
1 : 2	300	0.3	0.0	7.9	1.38
1 : 2	290	0.2	0.1	9.5	1.41
1 : 1.25	270	0.2	0.4	4.7	1.68
1 : 1.25	325	0.5	0.4	5.3	1.40

Eisen-Wismutoxyd. Der aus den Ditraten hergestellte Katalysator, in dem die Metalle im Verhältnis 4 : 1 vorlagen, wurde mit Wassergas bei Temperaturen von 250°-300° behandelt. Er erwies sich in allen Fällen als inaktiv.

Eisen-Chromoxyd. Ein Katalysator von dieser Zusammensetzung, durch Reduktion von gepreßtem Eisenchromat mit Wasserstoff bei 300° erhalten, war unwirksam. Wahrscheinlich ist dies auf die zu niedrige Reduktionstemperatur zurückzuführen, denn bei analogen Kontakten, die aus Chromoxyd bestanden, wurde auch beobachtet, daß nur bei gründlicher Reduktion mit Wasserstoff bei 300° wirksame Kontakte erhalten werden.

b) Versuche mit Kobaltkatalysatoren.

Kobalt-Magnesiumoxyd. Der Katalysator, der die Metalle im Verhältnis 1 : 1 enthielt, wurde durch Mischen von Kobaltoxyd mit Magnesiumcarbonat erhalten. Nach der Reduktion mit Wasserstoff bei 350° ergab er beim Überleiten mit Wassergas bei 270° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 Liter pro Stunde ein Reaktionsgas von folgender Zusammensetzung in Volumprozenten: 2.6 CO₂, 0.5 s. K.W., 45.5 CO, 42.0 H₂, 3.9 C_nH_{2n+2} (n = 1.23). Die Kontraktion betrug 33.4%. Der Katalysator war zwischendurch mit Wasserstoff bei 350° behandelt worden.

Kobalt-Zinkoxyd. Diese Katalysatoren verwendeten wir schon bei unseren allerersten Versuchen, und zwar wurden sie durch Zusammenmischen der Oxyde im Verhältnis 1 : 1 hergestellt. Die wurden hierauf mit Wasserstoff bei 350° reduziert. Es wurde mit verschiedenen Gasgemischen gearbeitet, in denen das Verhältnis von Kohlenoxyd und Wasserstoff von 1 : 1 bis 1 : 3 variierte. Auch hier fanden wir, daß die Bedingungen für die Bildung höherer

Kohlenwasserstoffe um so günstiger werden, je niedriger man die Reaktionstemperatur holt. Es gelang uns damals, die Temperatur bis auf 260° zu senken.

Beispielweise wurde mit einem Gas von der Zusammensetzung $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1.25$ bei einer Katalysatorschicht von 20cm Länge und einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.5 Liter pro Stunde ein Reaktionsgas von folgender Zusammensetzung in Volumprozenten erhalten: 10.6 CO_2 , 1.6 s.K.W., 0.2 O_2 , 44.3 CO , 25.4 H_2 , 9.6 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 2.29$).

Im großen und ganzen kann man sagen, daß wir damals noch sehr inaktive Katalysatoren hatten wie die Umsätze bei der verhältnismäßig hohen Reaktionstemperatur und der geringen Strömungsgeschwindigkeit zeigen. Trotzdem war aber auch hier sowie bei den Eisenkontakten in ganz einwandfreier Weise die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen nachzuweisen. Die Versuche mit Kobalt-Zinkoxydkatalysatoren haben wir dann des öfteren aufgenommen und dabei, nachdem wir genügende Erfahrungen an Hand anderer Katalysatoren gesammelt hatten, einige sehr interessante Beobachtungen machen können. Zuerst haben wir eine große Anzahl von Versuchen mit einem Kobalt-Zinkoxydkatalysator durchgeführt, der auf folgende Weise hergestellt worden war:

Zinkoxyd wurde in die Kobaltnitratlösung eingetragen, das Ganze unter Umrühren solange erhitzt, bis das Nitrat zersetzt war, dann das Oxydgemisch gepulvert, brikkettiert und in kleinen Stücken in einer Schichtlänge von 20cm im normalen Kontaktrohr zur Anwendung gebracht. Die Reduktion des Kontaktes wurde mit Wasserstoff bei 350° in der üblichen Weise vorgenommen. Die Versuche wurden hierauf mit Wassergas bei wechselnder Strömungsgeschwindigkeit und wechselnden Temperaturen durchgeführt. Sie sind in der Reihenfolge, in der sie vorgenommen worden sind, in Tafel 7 verzeichnet.

Bei diesen Versuchen haben wir, nachdem nach einer gewissen Zeit ein Nachlassen der Kontraktion eingetreten war, eine Regeneration durch verschiedene Operationen versucht. Durch Überleiten von sauerstofffreiem Stickstoff bei 270° wurden z.B. aus den Kontakten gewisse Mengen flüssiger Kohlenwasserstoffe ausgetrieben. Eine Verbesserung in der Wirksamkeit des Kontaktes trat jedoch dabei nicht ein. Wenn man den nach der Stickstoffbehandlung für die Kontraktion erhaltenen Wert von 34% mit früheren, unter gleichen Bedingungen erhaltenen Werte vergleicht, so findet man, daß keine wesentliche Verbesserung in der Wirksamkeit des Kontaktes eingetreten sein kann. Auch nach dem behandeln mit Wasserstoff bei 270° ist nur eine ganz unerhebliche Steigerung der Aktivität zu bemerken.

Als wir dann später die Versuche mit Kobalt-Zinkosydkatalysatoren wieder aufnahmen und nicht, wie bisher mit Wasserstoff bei 350° reduzierten, sondern den Katalysator (in Oxydform) bei der Reaktionstemperatur mit Wassergas in Betrieb nehmen wollten, so mußten wir bemerken, daß er unter diesen Umständen in den meisten Fällen vollständig inaktiv war. Auch nach 4 stündigem Betrieb, der bei anderen Katalysatoren oft noch eine Aktivierung

Tafel 7.

Temp. °C	Strömungsgeschwindigkeit 1/Stdh.	Betriebsdauer Stdn.	Kontraktion %	Zusammensetzung des Reaktionsgases in Vol.-%						
				CO ₂	s.K.W.	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	n
270	3	1	63.5	38.1	0.6	0.3	1.1	4.4	45.3	1.00
Kontakt nochmals bei 350° 2½ Std. mit H ₂ behandelt, dann mit Wassergas betrieben.										
270	10	3	26.4	5.2	0.2	0.0	41.7	42.6	2.3	2.39
270	2.5	4	56.8	25.9	0.0	0.0	17.9	31.8	15.8	1.81
270	5	5	34.8	6.4	1.4	1.8	40.9	37.0	5.3	1.79
260	2.4	7	39.2	8.1	1.8	0.1	40.9	37.0	5.3	1.79
250	2.4	8	28.8	4.1	1.1	0.0	45.0	41.1	2.8	1.93
270	2.4	10	43.8	11.2	2.5	0.6	35.2	35.2	6.2	1.53
270	5	14	26.4	5.0	0.6	0.3	42.2	41.0	2.9	1.55
270	10	16	14.7	2.4	0.5	0.0	43.1	45.9	1.5	1.4
Durch Überleiten von O ₂ freiem N ₂ wurden geringe Mengen flüssiger Kohlenwasserstoffe ausgetrieben, dann wieder mit Wassergas bei 270° betrieben.										
270	2.5	18	34.0	6.9	2.2	0.7	39.5	39.5	3.5	1.6
Kontakt ¾ Std. mit H ₂ bei 270° behandelt, dann mit Wassergas betrieben.										
270	2.5	1	38.5	8.0	1.1	0.0	37.8	40.4	6.1	1.56

herbeiführt, konnten keine wirksamen Katalysatoren erhalten werden. Der Katalysator hatte unter diesen Umständen ein blaugrünes bis graugrünes Aussehen, bestand also anscheinend aus Rinnmanns Grün. Wurde ein solcher Katalysator dagegen bei 350° mit Wasserstoff energisch reduziert, so zeigte er sich nachher beim Betrieb mit Wassergas mehr oder weniger aktiv. Die aktiven Kontakte hatten eine schwarze Farbe, verloren aber ihre Aktivität verhältnismäßig rasch und das Reaktionsgas wies meist einen stumpfen Paraffingeruch auf. Die Ölbildung war nur verhältnismäßig gering.

Wurde dagegen in dem Kobalt-Zinkoxydkatalysator ein bedeutender Überschuß an Kobalt zu Zink, beispielsweise im Verhältnis 9 : 1, angewandt, so zeigte der Katalysator bei Behandlung mit Wassergas, ohne daß vorher eine Reduktion mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen durchgeführt worden wäre, bei 270° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 Liter pro Stunde eine hohe Kontraktion, die auch nach 50 Betriebsstunden noch 45% betrug. Der Katalysator wurde in der damals üblichen Schichtlänge von 20cm angewandt. Bei diesem Katalysator war also die Menge des Kobalts gegenüber dem Zinkoxyd so groß, daß eine evtl. Bildung von Rinnmanns Grün nicht mehr störte.

Wir haben dann auch zahlreiche Versuche mit Kobalt-Zinkoxydkontakten durchgeführt, die auf Asbest oder keramische Masse aufgebrachte, nur ließ ihre Wirksamkeit wegen der geringeren Menge an aktiver Kontaktmasse rascher nach.

Kobalt-Vanadinosyd. In eine Schmelze von Kobaltnitrat wurde Vanadinsäureanhydrid eingetragen. Die Fertigstellung erfolgte dann in der üblichen Weise. Co:V gewichtsmäßig wie 1 : 3.35. Die Reduktion des Katalysators wurde bei 450° mit Wasserstoff vorgenommen. Zwischen 270 bis 350° reagierte dieser Katalysator nicht mit Wassergas. Auch ein gleicher bei 350° mit Wasserstoff reduzierter Katalysator war bei 270° inaktiv, zeigte jedoch zwischen 300 und 325° eine gering Kontraktion.

Kobalt-seltene Erden. Der Katalysator wurde in analoger Weise durch Eintragen der seltenen Erden in die Kobaltnitratmelze hergestellt. Auf 5.9g Kobaltmetall kamen 30g seltene Erden zur Verwendung. Die Reduktion erfolgte mit Wasserstoff bei - 350°. Bei 270° mit Wassergas betreiben, wurde nach 4 Stunden und einer Strömungsgeschwindigkeit von 4.6 Liter pro Stunde, bei einer Kontaktschichtlänge von 20cm ein Reaktionsgas von folgender Zusammensetzung in Volumprozenten erhalten: 2.9 CO₂, 1.2 s.K.W., 0.3 O₂, 46.2 CO, 42.1 H₂, 1.9 C_nH_{2n+2} (n = 2.58). Die Kontraktion ertrug 21.4%. Nach 16-stündigem Betrieb war sie auf 16.7% gefallen..

Kobalt-Uranoxyd (Co : U, gewichtsmäßig wie 1 : 3), U₁₀O₈ wurde in eine Kobaltnitratmelze eingetragen und der Kontakt dann in der üblichen Weise fertiggestellt. Er kam in einer Schichtlänge von 20 cm zur Anwendung und wurde bei 350° mit Wasserstoff reduziert. Mit Wassergas gab er bei 270° anfänglich eine hohe Kontraktion von 50% bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2.5 Liter pro Stunde. Nach 3stündigem Betrieb war unter sonst gleichen Bedingungen die Kontraktion auf 22.1% gesunken und das Reaktionsgas hatte dann folgende Zusammensetzung in Volumprozenten: 8.8 CO₂, 0.8 s.K.W., 0.2 O₂, 37.3 CO, 43.3 H₂, 3.0 C_nH_{2n+2} (n = 1.67). Die Strömungsgeschwindigkeit wurde dann worübergehend auf 10 bis 15 Liter pro Stunde erhöht. Dabei bekam das Reaktionsgas einen stark süßlichen Geruch, der an Synthol erinnerte. Die Wasserbildung hörte bei dieser hohen Strömungsgeschwindigkeit auf. Nach 1 tägigem Betrieb war das bei der Reaktion gebildete Öl bereits mit festen Kohlenwasserstoffen durchsetzt.

Kobalt-Chromoxyd (Co:Cr = 3:1). Der Katalysator wurde durch Eintragen von Chromoxyd in eine Kobaltnitratschmelze hergestellt und das Oxygemisch nachher bei 350° mit Wasserstoff reduziert; Schichtlänge 20cm. Es wurde mit Wassergas bei einer Temperatur von 270° gearbeitet. Die Ergebnisse sind in Tafel 8 zusammengestellt.

Tafel 8.

Strömungsgeschwindigkeit 1/St de.	Betriebsstdn.	Kontraktion %	Zusammensetzung des Reaktionsgases in Vol.-Prozenten						
			CO ₂	s.K.W.	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	n
5.25	4	53.6	33.0	1.7	0.2	7.6	36.1	13.5	1.45
1.65	6	60.0	36.2	0.6	0.5	1.4	23.4	28.4	1.26
10.62	9½	38.3	14.8	2.0	0.1	31.4	40.0	5.9	1.25
5.88	12½	47.5	25.5	1.2	0.4	15.5	36.8	13.1	1.25

Es wurde bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten gearbeitet. Wobei wir die Beobachtung machten, daß die in rauchender Schwefelsäure löslichen Bestandteile bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten zunahm. Ob es sich um eine vermehrte Benzinbildung oder um eine Vermehrung der Menge der niedrigeren, ungesättigten Kohlenwasserstoffe handelt, haben wir nicht geprüft. Wahrscheinlicher ist der letzte Fall. Regeneriert wurde der Kontakt in der angegebenen Betriebszeit nicht, wohl aber wurden die Versuche während der Nachstunden unterbrochen und am nächsten Tag fortgesetzt.

Ein Kobalt-Chromoxydkontakt (Co:Cr = 3:1) wurde in folgender Weise hergestellt:

13g mit Salpetersäure gereinigter Asbest und 4g Chromoxyd (Kahlbaum) wurden in eine Lösung von Kobaltnitrat, entsprechend 8g Oxygemisch wurden vom Asbest nicht aufgenommen und durch Absieben entfernt. Der Kontakt zeigte unter gleichen Bedingungen, wie bei dem vorstehenden Pulverkontakt, nach 2 Stunden, bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 51/Std. eine Kontraktion von 41%. Zusammensetzung des Reaktionsgases in Volumprozenten: 12.5 CO₂, 2.6 s.K.W., 36.9 CO, 36.5 H₂, 4.5 C_nH_{2n+2} (n = 1.43). Nach 10 Stunden lieferte der Kontakt noch 13% Kontraktion. Hierauf mit Wasserstoff bei 350° reduziert, zeigte er wieder 28% Kontraktion. Man kann also sagen, daß sich dieser mit Asbest als Träger hergestellte Kontakt ganz ähnlich wie der Pulverkontakt verhielt, daß er jedoch wegen der geringeren aktiven Kontaktmenge rascher unwirksam wurde.

Kobalt-Chromoxyd (Kobalt:Chrom = 3:1) mit Stärke in der eingangs beschriebenen Weise geformt, wurde mit Wasserstoff bei 350° reduziert und dann bei 270° mit Wassergas in Betrieb genommen. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 8.81/Std. betrug die Kontraktion 46%. Das Reaktionsgas besaß folgende Zusammensetzung in Volumprozenten: 18.6 CO₂, 3.0 s.K.W., 27.6 CO, 37.1 H₂, 6.6 C_nH_{2n+2} (n = 1.20). Nach einer Betriebszeit von 5 Stunden wurde durch eine Kondensationsanalyse (Kontraktion 39%) pro cbm angewandtes Wassergas gefunden: 16g Methan, 34g Gasol und 10g Benzin.

Kobalt-Chromoxyd (Co₂Cr – 1:1). In gleicher Weise wie der vorstehende Kontakt hergestellt und mit Wasserstoff reduziert, wurde mit Wassergas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 5.7 Liter pro Stunde und einer Kontaktschichtlänge von 20cm, bei einer Temperatur von 270° nach 4stündigem Betrieb ein Reaktionsgas gewonnen, dessen Zusammensetzung in Tafel 8a angeführt ist. Ferner ist dort auch die Zusammensetzung des Reaktionsgases bei höherer Strömungsgeschwindigkeit nach weiterem 3stündigem Betrieb verzeichnet.

Tafel 8a.

Strömungsgeschwindigkeit l/Stde.	Betriebsdauer l/Std.	Kontraktion %	Zusammensetzung des Reaktionsgases in Vol.-Prozenten						
			CO ₂	s.K.W.	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	n
5.7	4.7	56.37	32.7	2.3	0.1	12.6	33.5	10.6	1.78
10.9	4.7	38.4	11.8	2.4	0.1	37.3	39.4	2.8	1.71

Wir haben dann später denselben Kontakt nochmals untersucht und sind dabei so vorgegangen, daß wir versuchten, den Kontakt direkt mit Wassergas bei der Reaktionstemperatur in Gang zu bringen. Bei anderen Kontakten hatten wir damit sehr gute Erfolge. Als wir bei dem Kobalt-Chromoxydkontakt in dieser Weise arbeiten wollten, fanden wir, daß er bei 250° sich als vollständig inaktiv erwies. Wir vermuteten zuerst, daß der Kontakt vergiftet wäre und wiederholten daher den Versuch mit einem frisch dargestellten Kontakt von gleicher Zusammensetzung. Hier zeigte sich zwar eine gewisse Wirksamkeit, doch war diese sehr schwach. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 Liter pro Stunde konnte nach 1 1/2 Stunden nur eine Kontraktion von 6% beobachtet werden. Darauf wurde der Kontakt mit Wasserstoff bei 350° reduziert und dann bei 250° mit Wassergas betrieben, Er war nunmehr aktiv. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 Liter pro Stunde wies er anfänglich eine Kontraktion von über 50% auf, die nach 25 Betriebsstunden auf 29.2% herabsank. Eine in diesem Stadium durchgeführte Kondensationsanalyse ergab pro cbm angewandtes Wassergas die Bildung von 10.6g Methan, 16.5g Gasol und 6.2g Benzin. Es wurde ferner eine lebhaftes Ölbildung beobachtet, die wir jedoch nicht mengenmäßig feststellten. Der Kohlensäuregehalt des Reaktionsgases betrug 11.7%. Nach 2 Tagen bildete der Kontakt in erheblichen Mengen rein weißes Paraffin. Eine nach 3 Tagen durchgeführte Kondensationsanalyse ergab bei einer Kontraktion von 22% pro cbm Wassergas folgende Mengen an gebildeten Kohlenwasserstoffen: 24.3g Methan, 23.3g Gasol, 1.4g Benzin. Die Ölbildung war sehr zurückgegangen. Man sieht aus diesen Zahlen, daß der Katalysator, der anfänglich viel Ölbildung war sehr zurückgegangen. Man sieht aus diesen Zahlen, daß der Katalysator der anfänglich viel Öl und auch Benzin lieferte, in einem späteren Betriebsstadium in erster Linie Methan und Gasol bildete. Der Umsatz hatte sich damit, an der Kontraktion gemessen, nicht sehr erheblich vermindert.

Kobalt=Chromoxyd (Co:Cr = 1 : 3.37). Der in der üblichen Weise hergestellte Kobalt-Chromoxydkontakt war bei 350° mit Wasserstoff reduziert worden. Er kam in einer Schichtlänge von 20cm zur Anwendung. Bei 270° und einer Strömungsgeschwindigkeit

keit von 3 Litr. Pro Stunde gab er mit Wassergas die in Tafel 9 angeführten Ergebnisse. Zu bemerken ist, daß sowohl die Wasserals auch die Ölbildung sehr lebhaft war.

Tafel 9.

Betriebs- stdn.	Kontrak- tion %	Zusammensetzung des Reaktions- gases in Volum-Prozenten						
		CO ₂	s.K.W.	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	n
1/2	62.5	40.1	0.7	0.3	2.0	13.7	32.4	1.19
5	45.5	20.6	2.7	0.0	24.3	39.6	3.7	1.53

Zwischendurch Kontakt mit Wasserstoff bei 270° behandelt.

1	59.5	36.4	2.5	1.1	5.4	36.0	9.6	1.45
5	44.9	19.3	2.0	0.2	28.1	39.0	3.2	1.44
8	37.4	15.0	1.7	0.2	30.1	41.5	3.5	1.37
9	31.9	13.1	1.4	0.1	31.6	43.2	3.5	1.37
11	33.3	12.6	1.5	0.0	30.8	43.5	4.3	1.28
15	31.2	11.0	1.4	0.2	32.5	42.6	4.7	1.3

Kontakt mit Wasserstoff bei 270° behandelt und das Endgas aufgefangen (Gasprobe 1 und 2).

1	47.3	19.2	2.4	0.4	23.4	41.5	5.8	1.4
4	37.5	14.5	2.0	0.3	28.8	40.8	6.0	1.25
8	35.0	13.2	1.8	0.1	30.3	43.5	5.2	1.25
11	35.3	14.8	1.9	0.0	28.9	42.3	6.0	1.25
14	34.7	14.2	1.8	0.2	27.8	41.3	6.6	1.15
18	34.1	13.9	1.8	0.1	29.1	41.8	7.7	1.41

Kontakt ½ Stunde bei 270° mit 1.35 l Wasserstoff behandelt (Gasprobe 3).

½	44.6	17.7	2.3	0.6	23.6	41.3	6.7	1.36
5	42.7	17.5	2.4	0.2	22.3	41.6	8.2	1.30
9	44.6	17.9	2.7	0.9	22.9	39.2	9.2	1.22
15	41.3	18.1	1.9	0.2	24.8	39.1	9.1	1.23
19	47.8	21.6	2.4	0.0	17.6	37.7	12.8	1.26

Wie aus Tafel 9 zu erschen ist, wurde nach einer gewissen Zeit, nachdem die Kontraktion etwas abgefallen war, der Kontakt bei der Reaktionstermperatur, also bei 270°, mit Wasserstoff behandelt. Gasprobe 1, die nach einer 1½ stündlichen Wasserstoffehandlung bei einer Strömungsgeschwindigkeit von ½ Liter pro Stunde aufgefangen wurde, hatte die in Tafel 10 angegebenen Zusammensetzung. Gasprobe 2 wurde am nächsten Tag genommen. Der Versuch war über Nacht abgestellt worden. Am nächsten Morgen wurde im Wasserstoffstrom wieder angeheizt und ab 200° mit einer Strömungs-

geschwindigkeit von 0.57 Liter pro Stunde bis zu einer Temperatur von 270° während einer Betriebsdauer von 2 ½ Stunden das Gas aufgesammelt. Die Zusammensetzung ist in Tafel 10 angeführt (Gasprobe 2).

Tafel 10.

Gasprobe	Zusammensetzung in Volum-Prozenten					
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂
1	3.3	0.5	62.7	29.3	---	4.2
2	1.7	0.2	87.8	4.7	0.4	5.2

Wie aus Tafel 10 zu ersehen ist, nimmt der Wasserstoff aus dem Kontakt Kohlenstoff in Form von Methan heraus. Anfänglich entstehen große Mengen von Methan, später wird mehr Wasserstoff gebildet. Höhere Kohlenwasserstoffe wurden zwar bei der Gasprobe 2 gefunden, die Mengen sind jedoch gegenüber dem erhaltenen Methan verhältnismäßig gering. Insbesondere ist zu bemerken, daß die Kohlenwasserstoffe bei Gasprobe 1 ausschließlich aus Methan bestanden. Die Gasprobe 3, die bei einer analogen Behandlung des Kontaktes mit Wasserstoff in einem späteren Stadium genommen wurde, ergab bei der Verbrennung 51.4% Kohlensäure. Also auch hier war durch den Wasserstoff eine beträchtliche Menge Kohlenstoff aus dem Kontakt in Form von Kohlenwasserstoffen (wahrscheinlich Methan) herausgenommen worden.

Tafel 11.

Temp. °C	Strömgeschwindigkeit 1 Stde.	Betriebsstd.	Kontraktion %	Zusammensetzung des Reaktionsgases in Volum-Prozenten						
				CO ₂	s.K.W.	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	n
270	2.3	1	57.9	30.5	2.5	0.0	6.9	32.3	17.4	1.34
270	2.64	6	43.2	15.7	2.1	0.5	26.5	40.0	6.7	1.27
270	5.52	7	25.9	9.4	1.3	6.0	36.2	44.4	2.6	1.42
270	2.55	11	43.6	20.3	2.1	0.3	20.2	37.5	8.8	1.34
270	1.15	15	57.0	30.9	1.2	0.5	1.8	24.4	26.6	1.28
270	10.5	17	12.5	3.9	0.4	0.0	40.1	46.5	1.4	1.78
270	2.5	22	44.5	18.9	2.5	0.6	20.3	38.7	9.9	1.3
270	5.46	23½	28.0	8.1	1.3	0.2	35.4	43.5	4.5	1.51
270	10.2	26	16.7	4.1	0.9	0.0	40.1	46.9	2.2	1.45
290	10.4	27½	23.2	9.5	1.1	0.5	31.9	45.6	4.4	1.23
290	2.3	32	57.2	30.3	0.6	0.0	2.2	30.5	26.7	1.13

Nach den oben beschriebenen Versuchen wurde der Katalysator aus dem Kontaktrohr entfernt. Eine sichtbare Kohlenstoffausscheidung war nicht zu beobachten. Der Katalysator wurde oxydiert, von neuem brikkettiert und bei 350° mit Wasserstoff reduziert. Die mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten und Temperaturen durchgeführten Versuche lieferten die in Tafel 11 verzeichneten Ergebnisse.

Die Kontraktion ging parallel mit der Strömungsgeschwindigkeit. Ebenso war auch bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen bei höheren Temperaturen ein größerer Umsatz zu beobachten.

Kobalt-Chromoxyd (Co:Cr = 1:10). Darstellung und Reduktion mit Wasserstoff wie bei den übrigen Kobalt-Chromoxydkontakten beschrieben. Mit Wassergas bei 270° betrieben, wurde bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 24 Liter pro Stunde nach 3 1/2 stündiger Betriebsdauer eine Analyse des Reaktionsgases vorgenommen (Tafel 12, Gasprobe 1). Nach 7 1.2stündiger Betriebsdauer wurde unter sonst gleichen Bedingungen Gasprobe 2 erhalten. Der Kontakt gab schon nach einigen Stunden nicht mehr flüssige, sondern nur noch feste Kohlnwasserstoffe.

Tafel 12.

Gasprobe	Kontraktion %	Zusammensetzung in Volum-Prozenten						
		CO ₂	s.K.W.	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	n
1	27	6.6	1.2	0.1	42.2	43.2	0.8	2.25
2	14	5.2	0.9	0.4	42.6	44.2	1.3	1.69

Kobalt-Manganoxyd (Co: Mn = 1:1). Ineine Kobaltnitratschmelze wurde Braunstein eingetragen und dann weiter erhitzt. Der Kontakt wurde bei 300° mit Wasserstoff reduziert. Er gab bei 270° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.9 l/Std. nur eine Kontraktion von 36%. Wurde bei wesentlich höherer Temperatur, z.B. bei 350°, reduziert, so wurde unter denselben Bedingungen eine Kontraktion von 10% beobachtet. Der Kontakt war also nur wenig aktiv.

c) Versuche mit Nickelkontakten.

Nickel-Berylliumoxyd. Ein Gemisch von 5 Teilen Nickelnitrat mit einem Teil Berylliumnitrat wurde gelöst und mit Soda gefällt. Die mit Wasser gut gewaschenen Carbonate wurden dann bei 250°-300° mit Wasserstoff reduziert. Das Ausgangsgas enthielt Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3. Die Reaktionstemperatur konnte von 250 bis auf 196° gesenkt werden, wobei die Kontraktion bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2.46 Liter pro Stunde von 65.2 auf 22.3% zurückging. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1.1 Liter pro Stunde und einer Temperatur von 180° betrug die Kontraktion 14.9%. In diesem Stadium hatte das Reaktionsgas folgende Zusammensetzung in Volum-

prozenten: 2.4 CO₂, 20.9 CO, 67.5 H₂, 3.2 C_nH_{2n+2} (n = 1.72). Weitere Versuche wurden dann mit dem gleichen Kontakt, jedoch mit einem Gas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1.15 enthielt, durchgeführt. Bei 100° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1.1 Liter pro Stunde betrug die Kontraktion 13.2%. Das Reaktionsgas bestand in Volumprozenten aus: 3.5 CO, 0.4 O₂, 42.7 CO, 47.0 H₂, 0.4 C_nH_{2n+2} (n = 2.5). Das Gas roch stark nach Benzin und auf dem Reaktionswasser waren kleine Öltröpfchen zu bemerken. Mit wasserstoffreichem Gas (Co:H₂ = 1:3.1) wurde bei 180° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.37 Liter pro Stunde ein Reaktionsgas erhalten, das folgende Zusammensetzung in Volumprozenten besaß: 3.3 CO₂, 0.3 s.K.W., 14.0 CO, 55.7 H₂, 17.2 C_nH_{2n+2} (n = 1.4).

Wie die Versuchsergebnisse bei Nickel-Berylliumkontakten zeigen, kann man also auch beim Nickel, insbesondere wenn man es so stark aktiviert, daß die Reaktionstemperatur weitestgehend gesenkt werden kann, höhere Kohlenwasserstoffe erhalten, und zwar nicht nur solche von Gaso-Charakter, sondern auch Kohlenwasserstoffe, die bei Zimmertemperatur flüssig sind. Allerdings ist die Aktivität bei diesen niedrigen Reaktionstemperaturen, die für die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen erforderlich sind, bereits so gering, daß wohl praktisch das Nickel nicht als Katalysator für die Benzinsynthese in Frage kommt, vorausgesetzt allerdings, daß es nicht doch gelingt, die durch die niedrigere Reaktionstemperatur bedingte Reaktionsträgheit durch noch weiter gesteigerte Aktivierung wett zu machen. Auch die Gaszusammensetzung spielt hier eine wesentliche Rolle, Immerhin ist es aber bemerkenswert, daß selbst ein Gas von der Zusammensetzung, wie sie für die Methanbildung am geeignetsten ist, bei niedrigen Temperaturen noch zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen befähigt ist. Sabatier und Senderens, die bei höheren Temperaturen, nämlich etwa 250°, gearbeitet haben, erhielten unter diesen Umständen immer nur Methan.

Nickel-Cadmiumoxyd (Ni: Cd = 4:1, gewichtsmäßig) aus den Nitraten in der üblichen Weise auf stuttgarter Masse hergestellt und mit Wassergas direkt in Betrieb genommen, gab der Katalysator bei Temperaturen zwischen 250°-300° keinerlei Reaktion.

Nickel-Zinkoxyd. Ein aus gleichen Teilen Nickel- und Zinkoxyd bestehender Katalysator wurde bei 340° mit Wasserstoff reduziert und gab dann bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.5 Liter pro Stunde mit einem Ausgangsgas, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1.25 bestehend, und bei einer Temperatur von 250° ein Reaktionsgas von folgender Zusammensetzung in Volumprozenten: 28.0 CO₂, 20.2 CO, 40.2 H₂, 5.9 C_nH_{2n+2}

($n = 1.34$), N_2 5.7. Wie die Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoff-Bilanz zeigt, ist im Reaktionsgas mehr Sauerstoff vorhanden, als der Zusammensetzung des angewandten Gases entspricht. Es muß deshalb angenommen werden, daß der Katalysator nicht vollständig reduziert gewesen ist, so daß das noch vorhandene Oxyd als Sauerstoff sich im Reaktionsgas findet. Die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe ist in diesem Stadium durch die Analyse unzweifelhaft nachgewiesen. Interessanterweise gab dann der Katalysator in einem späteren Stadium, wo angenommen werden muß, daß er vollständig reduziert gewesen ist, ein Reaktionsgas von folgender Zusammensetzung in Volumprozenten: 43.2 CO_2 , 0.1 CO , 2.6 H_2 , 42.9 CH_4 , 11.2 N_2 . Hier waren höhere Kohlenwasserstoffe nicht gebildet worden, sondern es war nur Methan entstanden. Es hat also den Anschein, als ob ein nicht vollständig reduzierter Nickelkatalysator in der Lage ist, aus Wassergas höhere Kohlenwasserstoffe zu bilden (unter gleichzeitiger Weiterreduktion), daß aber diese Fähigkeit verloren geht, sobald eine vollständige Reduktion des Katalysators eingetreten ist. Eine Nachprüfung dieses Befundes dürfte sich empfehlen.

7. Zusätze von Metallen, wie Cu, Ag, Hg usw, zu den für die Kohlenwasserstoffsynthese geeigneten Metallen.

Unter Aktivierungen der verschiedenen Katalysatormetalle sind zunächst solche zu nennen, die durch Zusatz von anderen Metallen stattfinden, die selbst keine Methankatalysatoren sind. Ein solches Metall ist das Kupfer. Silber zeigt zwar auch eine Wirkung, doch ist diese nicht so ausgesprochen. Quecksilberdampf, den wir dem Gas beigemischt haben, zeigte keine erkennbare Wirkung. Die folgenden Betrachtungen werden sich daher in erster Linie mit der Wirkung des Kupfers befassen.

Stellt man einen Eisen- oder Kobaltkontakt in der Weise her, daß man zu dem betreffenden Nitrat Kupferninitrat zusetzt, und führt man dieses Gemisch durch Glühen in die Oxyde über, so erhält man Kontakte, die gegenüber den kupferfreien Kontakten wesentlich aktiver sind, d.h. sie lassen sich bei erheblich niedrigeren Temperaturen reduzieren und erreichen rasch ihrer Wirksamkeit. Folgende Beispiele sollen dies zeigen.

In einer Schmelze von Eisennitrat (entsprechend 25g Eisen) bzw. Eisen + Kupferninitrat (entsprechend 20g Eisen und 5g Kupfer) wurde unter Umrühren 60g Stuttgarter Masse von einer Korngröße von 3-5 mm eingetragen

und solange erhitzt, bis die Entwicklung der Stickoxyde fast aufgehört hatte. Angewandt wurden 30cm Kontaktschicht, was einer Oxydmenge von 12-13g entsprach.

Beide Kontakte wurden bei 250° mit Wassergas betrieben bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. Es wurden dann die Versuchsergebnisse der Tafel 13 erhalten:

Tafel 13.

Betriebsdauer Stunden	Kontraktion %	
	Fe	Fe-Cu
5 ½	---	23.2
24	11.2	34.7
67	12.3	31.7
120	13.3	14.3
139	15.9	6.6
212	14.2	---
285	8.9	---

Der Eisenkontakt lieferte nach 212 Stunden pro cbm Ausgangsgas 2.7g Methan, 19.0g Gaso., 7.9g Benzin und nur sehr wenig Öl. Der Eisen-Kupferkontakt ergab dagegen nach 24 Stunden 13g Methan, 45.2g Gasol, 20.6g Benzin und 17.5g Öl.

Aus den angeführten Zahlen ist deutlich zu ersehen, daß der Eisenkontakt viel langsamer aktiv wird und durchaus nicht die hohe Aktivität erreicht, wie ein Eisen-Kupferkontakt. Allerdings hält die Wirksamkeit des Eisenkontaktes entsprechend den geringeren Umsätzen länger an. Über diese Erscheinung wird ja noch später ausführlich gesprochen werden.

Wenn man die Wirkung des Kupfers erklären will, so geht man wahrscheinlich nicht fehl, anzunehmen, daß das Kupfer, das bei niedriger Temperatur aus seinem Oxyd reduziert werden kann, die Reduktion des Eisen-Kobaltoxyds erleichtert, vielleicht indem es unter Oxydulbildung den Sauerstoff entzieht und diesen dann an das Kohlenoxyd oder den Wasserstoff abgibt; vielleicht aktiviert es aber auch den Wasserstoff oder das Kohlenoxyd. So bilden sich möglicherweise kleine Mengen von Kupferhydrid oder Kupfercarbonyl. Für die Bildung von flüchtigen Kupferverbindungen haben wir insofern Anhaltspunkte, als Kupferkontakte, obwohl sie bei niedrigen Temperaturen betrieben wurden, immer nach längerer Zeit in dem Kontaktrohr Kupferspiegel geben. Während sich Eisen

und Kobalt durch Kupfer ausgezeichnet aktivieren ließen, war dies beim Nickel nicht der Fall. Hier wurden im Gegenteil ganz unwirksame Kontakte erhalten. Der Grund ist wohl darin zu suchen, daß sich Eisen und Kobalt nur in ganz geringem Maße mit Kupfer legieren, während dies das Nickel in allen Verhältnissen tut und in solchen Legierungen seine spezifischen Eigenschaften vollständig einbüßt.

Versuche Mit Eisen-Kupferkatalysatoren ohne weitere Zusätze mit und ohne Träger.

Zuerst sollen hier einige Versuche angeführt werden, die zeigen, wie sich solche Katalysatoren, bei denen die Metalle in verschiedenen Mischungsverhältnissen vorlagen, unter sonst gleichen Bedingungen verhalten.

Die Katalysatoren sind alle in der schon beschriebenen Weise durch Eintragen von Stuttgarter Masse in einem Bemisch von Eisen- und Kupferrnitrat hergestellt worden. Die Kontakte enthielten dann durchschnittlich $\frac{1}{3}$ des Gesamtgewichtes an Oxyden. Sie kamen in einer Schichtlänge von 30cm zur Anwendung und wurden ohne vorherige Reduktion mit Wasserstoff dirkt mit Wassergas bei 250° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. in Betrieb genommen.

In Tafel 14 sind die wichtigsten Versuchsergebnisse angeführt.

Tafel 14.

Kontakt Fe:Cu	Betriebs- dauer Stdn.	Kontrak- tion %	G pro cbm Wassergas				CO2 im Reaktions gas %	Abfall der Kontraktion	
			Methan	Gasol	Benzin	Öl		in Std.	auf %
9 : 1	41	25.3	8.5	33.5	7.4	12.5	20.1	64	6.0
4 : 1	28	34.7	13.0	45.2	20.6	17.5	33.2	117	14.3
2 : 1	24	36.5	15.0	45.8	14.7	20.0	31.2	112	26.8
1 : 1	41	33.4	14.9	40.7	5.2	12.0	32.3	116	26.4

Aus Zahlentafel 14 ist zu ersehen, daß die Eisen-Kupferkatalysatoren, die die beiden Metalle im Verhältnis 4 : 1 bis 2 : 1 enthielten, sich bezüglich Benzin- und Ölausbeute am günstigsten verhielten, während in dieser Hinsicht die eisenreicheren und eisenärmeren Katalysatoren nicht so günstig waren. Zu bemerken wäre noch, daß bei Eisen-Kupferkontakten die Reaktion immer über die Bildung von Kohlensäure, während Wasserbildung nicht zu beobachten ist.

Kobalt-Kupferkatalysatoren.

Auch hier haben wir verschiedene Mischungsverhältnisse geprüft. Es sollen nur die Versuche angeführt werden, die mit den Kobalt-Kupferkontakten 9 : 1 und 1 : 1 in Pulverform durchgeführt worden sind.

Das Gemisch wurde in der üblichen Weise durch gemeinsames Verschmelzen und Verglühen der Nitrats erhalten. Der Kontakt wurde ohne vorherige Reduktion mit Wasserstoff direkt mit Wassergas bei der Reaktionstemperatur in Betrieb genommen. Sie reagierten schon bei wesentlich niedrigerer Temperatur als die entsprechenden Eisen-Kupferkontakte. Wir arbeiteten bei 220°, die Temperatur wurde im Aluminiumblock gemessen. Es kam 40g Oxydgemisch zur Anwendung, die auf einer Schichtlänge von 20cm verteilt waren. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug durchgehend 4 l/Std.

In nachstehender Tafel 15 sind die Versuchsergebnisse angeführt.

Tafel 15.

Kontakt CO : Cu	Betriebs- dauer Stunden	Kontrak- tion %	Kohlensäure im Reaktions- gas %	G pro cbm Wassergas		
				Methan	Gasol	Benzin
9 : 1	4 ½	53.5	----	94.8	18.9	8.8
9 : 1	47	55.2	20.6	29.0	31.0	26.6
9 : 1	166	47.0	20.4	27.4	30.3	17.1
9 : 1	310	31.9	15.1	verloren	gegnngen	----
1 : 1	4 ½	58.8	----	28.0	39.5	21.9
1 : 1	47	36.6	8.8	12.3	54.6	20.5
1 : 1	166	25.3	4.0	13.5	31.8	8.3
1 : 1	310	21.4	6.4	16.7	18.9	6.9

Bei den Kobalt-Kupferkontakten beobachtet man schon bei verhältnismäßig niedriger Reaktionstemperatur (220°) eine sehr hohe Kontraktion. Diese ist jedoch auch deshalb größer als bei den entsprechenden Eisen-Kupferkontakten, da die Reaktion nicht wie dort ausschließlich über die Kohlensäure geht, sondern auch verhältnismäßig große Mengen von Wasser als Reaktionsprodukt sich bilden. Auffällig ist jedoch, daß die kobaltreicheren Kontakte wesentlich mehr Kohlensäure gebildet haben als die kobaltärmeren, womit gesagt ist, daß bei gleichen Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen sich dann entsprechend weniger Wasser bildet, bei gleicher Kontraktion dann aber entsprechend der höheren Kohlensäurebildung

ein größerer Umsatz vorhanden ist. Die Kontraktion und somit auch der Umsatz geht bei den Kobalt-Kupferkontakten im Laufe einer gewissen Zeit zurück.

Was nun die gebildeten Kohlenwasserstoffe anbelangt, so zeigt sich, daß die kobaltreichen Kontakte anfänglich sehr viel Methan bilden, während dies bei den kobaltärmeren nicht so ausgesprochen ist. Die kobaltreichen Kontakte sind länger aktiv. Die Ölbildung ist bei dem Kobalt-Kupferkontakt nicht sehr erheblich. Die Öle werden immer wasserklar und farblos erhalten, im Gegensatz zu den Eisen-Kupferkontakten, bei denen sie nach kurzer Zeit gelb ausfallen, falls nicht besondere Vorsichtsmaßnahmen getroffen sind.

Es entsteht auch bei den Kobaltkontakten immer festes Paraffin, das nach längerer Betriebszeit zum Vorschein kommt. Die Reaktionsgase besitzen anfänglich einen reinen benzinartigen bzw. petroleumartigen Geruch. Wenn der Kontakt in seiner Wirksamkeit nachläßt, tritt ein stumpfer Paraffingeruch auf.

Wie auf der Kondensationsanalyse hervorgeht, vermindert sich die Benzinausbeute bei den kobaltärmeren Kontakten im Laufe einer Betriebsperiode viel rascher, als bei den kobaltreicheren Kontakten.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß das Mischungsverhältnis Kobalt-Kupfer 9 : 1 das günstigere ist.

Kobalt-Kupfer (9 : 1) auf Stuttgarter Masse aufgebracht, verhielt sich so, wie der entsprechende Pulverkontakt. Wegen der geringeren aktiven Kontaktmenge geht jedoch die Wirksamkeit rascher zurück.

Nickel-Kupferkatalysatoren.

Nickel-Kupfer (3 : 1) aus den Nitraten durch gemeinsames Verschmelzen und Verglühen erhalten, Schichtlänge 20cm. Der Kontakt wurde bei 350° mit Wasserstoff reduziert und dann bei der Reaktionstemperatur mit Wassergas in Betrieb genommen, Strömungsgeschwindigkeit 2 l/Std. Bei Temperaturen zwischen 200 und 300° war keine Reaktion zu bemerken. Erst bei 330° wurde eine Kontraktion von 9% beobachtet. Bei 350° betrug sie 16.6%. Bei dieser Temperatur enthielt das Reaktionsgas 8.3% CO₂ und 9.2% Methan. Höhere Wasserstoffe waren nicht gebildet worden.

Nickel-Kupfer (99 : 1). Der Kontakt wurde bei 350° reduziert. Er gab bis 250° mit Wassergas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 l/Std. keine Reaktion. Bei höheren Temperaturen wurden folgende Beobachtungen gemacht (Tafel 16):

Tafel 16.

Temperatur °C	Kontraktion %	Zusammensetzung des Reaktions- gases in Volum-Prozenten					
		CO ₂	s.K.W.	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	n
270	9	0.7	0.3	43.1	46.9	2.6	1.00
300	29	0.5	---	45.5	34.9	11.8	1.02
330	54	32.9	---	4.6	7.6	43.0	1.00

Auffällig ist, daß der Nickel-Kupferkontakt, der nur geringe Mengen Kupfer enthielt, auch nur sehr geringe Wirksamkeit zeigt. Das Kupfer scheint also die Reaktionsfähigkeit des Nickels sehr stark herabzusetzen. Wir führten dies, wie schon eingangs erwähnt, auf die Bildung von Legierungen zurück.

Eisen-Kobalt-Kupferkatalysatoren.

Eisen-Kobalt-Kupfer (1 : 3 : 0.4). Aus dem Gemisch der Nitrats wurden die Oxyde dargestellt und diese mit Stärke geformt. Die Schichtlänge betrug 16cm, wobei 36g Kontakt zur Anwendung kamen. Die Reaktionstemperatur war 270°. Nach der Reduktion des Kontaktes bei 350° mit Wasserstoff wurde er bei 270° mit Wassergas, das eine Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. besaß, betrieben (Tafel 17).

Tafel 17.

Betriebsdauer Stunden	Kontraktion %	g pro cbm Wassergas		
		Methan	Gasol	Benzin
2	44.9	18.0	51.9	24.5
10	27.6	15.7	40.3	7.9
31	25.4	20.2	36.9	2.9

Die Ölbildung war anfangs ziemlich lebhaft, später hörte sie fast auf. Nach 10stündigem Betrieb wurden neben dem Öl auch teilweise feste Produkte erhalten. Hierauf wurde der Kontakt oxydiert, wobei er seine Form behielt. Bei 250° wiederum in Betrieb genommen, und zwar direkt mit Wassergas gab der Kontakt nach 19 Stunden 13.5% Kontraktion und bildete pro cbm Wassergas 19.7g Methan, 21.6g Gasol und 5.9g Benzin. Die Temperatur

wurde hierauf auf 270° erhöht, dann stieg die Kontraktion auf 38%. Wesentlich anders verhielt sich nachstehender Kontakt:

Eisen-Kobalt-Kupfer (1 : 10: 1) aus den Nitraten hergestellt, ohne Träger, 30cm Schicht mit Wassergas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. bei 220° in Betrieb genommen (Tafel 18).

Tafel 18.

Betriebsdauer Stunden	Kontraktion %	g pro cbm Wassergas			
		Methan	Gasol	Benzin	Öl
7 ½	48.5	24.7	26.3	25.3	geringe Menge
68 ½	47.0	14.9	37.3	19.4	15.9
287	43.0	26.0	21.7	19.9	10.6
247	27.5	16.3	27.3	17.8	6.0
325	26.8	13.2	31.6	10.9	4.2
419	19.1	12.5	23.3	8.7	3.5

Zwischen der 68, und der 187. Betriebsstund war der Kontakt etwa 100 Stunden bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 8 l/Std. benützt worden: daher erklärt sich vielleicht die vorübergehend größere Methanausbeute. Die Kohlensäure im Reaktionsgas betrug bei der Probe 2 14.8 und bei der Probe 3 14.5%.

Nach 419 Betriebsstunden wurde der Kontakt oxydiert und bei 220° mit wassergas wiederum in Betrieb genommen. Es wurden erhalten (Tafel 19):

Tafel 19.

Betriebsdauer Stunden	Kontraktion %	G pro cbm Wassergas		
		Methan	Gasol	Benzin
3	37.0	8.9	23.7	10.6
67	36.6	6.4	32.6	15.4

Der Kontakt wurde dann wiederum oxydiert, da die erste Oxydation anscheinend nicht durchgreifend genug gewesen ist, er war dann wesentlich aktiver und wir erzielten nachstehende Ergebnisse (Tafel 20):

Tafel 20.

Betriebsdauer Stunden	Kontraktion %	G pro cbm Wassergas			
		Methan	Gasol	Benzin	Öl
21 ½	47.1	28.5	25.7	24.6	15.1
71	45.9	21.3	21.6	34.8	
168	31.5	15.2	22.1	17.5	

Die Kombination Eisen-Kobalt-Kupfer im Verhältnis 1 : 10 : 1 hatte also einen sehr wirksamen Kontakt ergeben, der auch eine sehr lange Lebensdauer aufweist. Der Kontakt ist schon bei niederen Temperatur aktiv, bildete allerdings ziemlich viel Methan, doch wird auch eine verhältnismäßig große Benzinmenge erhalten. Die Ölausbeute, die anfangs auch ziemlich hoch ist, geht jedoch nach längerer Betriebszeit beträchtlich zurück. Bei sehr langer Betriebsdauer vermindert sich aber auch die Benzinausbeute sehr stark. Am wenigsten beeinträchtigt wird die Methanausbeute.

Eisen-Kobalt-Kupfer (1 : 1 : 1) aus den Nitraten hergestellt und mit Stärke geformt. Der Kontakt wurde bei allmählich steigenden Temperaturen von 200-250° mit Wasserstoff reduziert. Er gab dann bei 270° mit Wassergas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. betrieben (Tafel 21):

Tafel 21.

Betriebsdauer Stunden	Kontraktion %	g pro cbm Wassergas		
		Methan	Gasol	Benzin
2 ½	39.5	12.2	78.0	10.9
92	20.0	20.8	30.7	6.2

Anfangs war starke Ölbildung zu beobachten, die aber nach längerer Betriebszeit fast aufhörte.

Eisen-Nickel-Kupferkatalysatoren.

Eisen-Nickel-Kupfer (4 : 0.5 : 1) aus den Nitraten auf Stuttgarge Masse hergestellt. 30cm Schicht, Reaktionstemperatur 250°, Strömungsgeschwindigkeit des Wassergases 4 l/Std. Direkt mit Wassergas in Betrieb genommen, gab der Kontakt nach 15 Stunden eine Höchstkontraktion von 32%. Nach 48 Stunden wurden bei 30.8% Kontraktion pro cbm Wassergas gebildet: 42.7g Methan, 44.2g Gasol, 14.9g Benzin und 5g Öl. Nach 329 Stunden wurden bei 25.4% Kontraktion erhalten: 20.6g Methan, 40.9g Gasol, 9.4g Benzin und 5g Öl.

Nach der Regenerierung durch Oxydation mit Luft erreichte der Kontakt nach 24 Stunden wiederum eine Höchstkontraktion von 33.8%: hatte also seine volle aktivität wieder erreicht. Von dieser Katalysatorkombination ist zu sagen, daß auch sie verhältnismäßig groß Methanmengen lieferte. Der Kontakt war lange Zeit aktiv. An Benzin und Öl wurden jedoch nur geringe Ausbeuten erhalten.

Eisen-Nickel-Kupfer (4 : 1 : 1) aus den Nitraten ohne Träger hergestellt. Schichtlänge 30cm, Temperatur 250°, Strömungsgeschwindigkeit 4 l/Std., direkt mit Wassergas betrieben. Die Höchstkontraktion von 31% wurde bereits nach 20 Stunden beobachtet und selbst nach 285stündigem Betrieb war sie noch vorhanden, um dann nach 548 Stunden bis auf 16.5% abzusinken. Eine nach 143 Betriebsstunden genommene Probe gab pro cbm Wassergas 60.4g Methan, 35.7g Gasol, 4.7g Genzin und nur sehr geringe Ölmengen. Der Kontakt wurde nach der Oxydation bei 230° betrieben, war aber bei dieser Temperatur nur sehr wenig wirksam (Kontraktion 4.3%) und wurde auch nach 64stündigem Betrieb nicht aktiver. Als er dann bei 250° betrieben wurde, erreichte er innerhalb 189 Stunden 36.5% Kontraktion. Wir haben für dieses langsame Aktivwerden bisher keinerlei Erklärung. Vielleicht ist auch hier die Bildung von Legierungen des Nickels und Kupfers schuld an diesem abnormalen Verhalten. Auffallend ist, daß der Kontakt sehr viel Methan gab, was wohl auf den verhältnismäßig großen Nickelgehalt zurückzuführen ist.

Molybdän-Kupfer. Zuerst wurde Kupfer-Molybdat in der Weise hergestellt, daß eine Lösung von Ammoniummolybdat mit einer entsprechenden Lösung von Kupferniträt zusammengebracht wurde. Die entstandene Fällung wurde nicht abgesaugt, sondern das Ganze zur Trockne gebracht und schwach geglüht. Der Kontakt wurde hierauf in einer Schichtlänge von 10cm angewandt und mit Wassergas bei verschiedenen Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten betrieben. Bei 250° zeigte sich keinerlei Reaktion. Bei 300° war nur eine Kontraktion von 3.8% zu bemerken. Erst bei höheren Temperaturen reagierte der Kontakt stärker und es wurden dann die in Tafel 22 zusammengestellten Versuchsergebnisse erhalten:

Tafel 22.

Temperatur °C	Strömungsgeschwindigkeit l/Std.	Kontraktion %	Zusammensetzung des Reaktionsgases in Volum-Prozenten				
			CO ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	n
300	4	3.8					
350	4	14.9	12.1	33.2	43.1	6.9	1.18
400	4	28.4	21.6	24.8	32.3	15.7	1.08
400	22	10.6	8.6	36.4	44.3	5.2	1.15

Nach der Regenerierung mit Luft wurde der Kontakt mit einem Gas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 4 enthielt, betrieben. Bis 300° war auch hier keine Reaktion zu bemerken. Bei 350° wurde eine Kontraktion von 3.7% gemessen und bei 405° eine solche von 10.6%. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug in allen Fällen 4 l/Std. Das bei 400° erhaltene Reaktionsgas hatte folgende Zusammensetzung in Volumprozenten: 6.0 CO₂, 8.1 CO, 70.5 H₂, 6.0 C_nH_{2n+2} (n = 1.07). Aus diesen beiden Versuchen ist zu ersehen, daß man mit Wassergas bei 350° noch deutlich die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen bemerkt. Bei höheren Temperaturen ist es notwendig, größere Strömungsgeschwindigkeiten anzuwenden, um die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen zu erhalten. Bei niedriger Strömungsgeschwindigkeit ist zwar der Umsatz größer, die Methanbildung tritt jedoch unter diesen Umständen ganz in den Vordergrund. Doch auch mit wasserstoffreichem Gas konnten bei 400° noch spurenweise höhere Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden.

Wolfram-Kupfer (1 : 1). Der Kontakt wurde durch Zusammenschmelzen von Kupfernitrat und Wolframsäure und Glühen der Mischung erhalten. Zwischen 250 und 350° war der Kontakt völlig inaktiv. Auch durch die später noch zu beschreibende Ammoniakaktivierung konnte keine Änderung erzielt werden.

Mangan-Kupfer (1 : 1). Der Kontakt wurde durch Glühen des Gemisches der Acetate hergestellt. Mit Wassergas betrieben, war er bis zu Temperaturen von 350° vollkommen inaktiv.

Versuche mit Eisen-Silberkatalysatoren.

Wir haben versucht, das Kupfer durch Silber zu ersetzen, da wir annahmen, daß dieses ebenfalls einen günstigen Einfluß auf die Aktivität der Katalysatoren hat. Ein Pulverkontakt, der Eisen und Silber im Verhältnis 4 : 1 enthielt und aus dem Gemisch der Nitrats in der üblichen Weise erhalten worden war, gab bei einer Schichtlänge von 4 l/Std. und einer Temperatur von 250° betrieben, eine Kontraktion von 13.2%. Durch Temperaturerhöhung bis auf 270° konnte die Kontraktion nicht über 17% gesteigert werden. Nach 48 Stunden wurden pro cbm Wassergas, bei 260° und einer Kontraktion von 13.8%, erhalten: 7.9g Methan, 3.3g

Gasol, 6.9g Benzin und 1.4g Öl. Über den Einfluß des Alkalis auf die Wirksamkeit dieses Kontaktes wird in einem späteren Kapitel ausführlich berichtet werden.

Ein Eisen-Silberkontakt derselben Zusammensetzung wurde durch Auftragen des Oxydgemisches auf Stuttgarter Masse hergestellt, indem wir diese in ein Gemisch der geschmolzenen Nitrats eintrugen. Dieser Kontakt zeigte bei 250° einen etwas höheren Umsatz, und zwar war die Höchstkontraktion nach 170 Stunden 18.2%. Die Ölbildung war hier wesentlich stärker. Es wurden pro cbm Wassergas 13.5g Öl gebildet, was wohl auf den spezifischen Einfluß der etwas alkalischen Trägersubstanz zurückzuführen ist. Auch diese Verhältnisse werden in einem späteren Kapitel erörtert.

Nickel-Silber, gewichtsmäßig im Verhältnis 9 : 1 auf Stuttgarter Masse in der üblichen Weise aus den geschmolzenen Nitraten aufgebracht. Der Kontakt wurde direkt mit Wassergas ohne vorherige Reduktion bei 250° in Betrieb genommen. Er gab nach 46 Stunden nur 2.2% Kontraktion. Durch Erhöhung der Temperatur auf 300° wurde zwar eine Kontraktion von 17.7% gemessen, die jedoch nach 20 Stunden wieder auf 7.2% gefallen war. Der Kontakt verhielt sich so wie ein analoger Nickel-Kupferkontakt. Der Zusatz von Silber beeinflußt also auch hier die katalytische Eigenschaft des Nickels im ungünstigsten Sinne.

Nickel-Molybdän. Ammoniummolybdat und Nickelnitrat im molekularen Verhältnis wurden verschmolzen und geglüht. Der Kontakt gab mit Wassergas bei 250°, bei einer Schichtlänge von 30cm und einer Gasgeschwindigkeit von 4 l/Std. in Betrieb genommen, so gut wie keine Reaktion. Es bildete sich zuerst etwas Reduktionswasser und dann hörte jede Reaktion auf. Eine lebhafte Reduktion setzte erst bei 300° ein und nach einiger Zeit wurde bei 350° 48% Kontraktion gemessen. Das Reaktionsgas hatte dann folgende Zusammensetzung in Volumprozenten: 37.5 CO₂, 6.7 CO, 7.7 H₂, 40.8 CH₄. Höhere Kohlenwasserstoffe hatten sich nicht gebildet. Wurde nun die Temperatur auf 250° gesenkt, so blieb der Kontakt etwa aktiv und gab eine Kontraktion von 7.9%. Das Reaktionsgas bestand aus: 3.0 CO₂, 44.0 CO, 46.9 H₂, 2.1 C_nH_{2n+2} (n = 1.41). Es sind nunmehr höhere Kohlenwasserstoffe gebildet worden, die allerdings nur in die Gasolfraction zu rechnen sind. Benzin und Öl konnte nicht bemerkt werden.

Einfluß des Quecksilbers auf Eisenkatalysatoren.

Wir haben versucht, ob ein wenig wirksamer Katalysator durch Quecksilberdampf zu aktivieren wäre. Es finden sich in der Literatur¹⁾ Angaben, daß Quecksilber die Spaltung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlensäure an Eisenkatalysatoren begünstigt.

Ein wenig wirksamer Eisen-Kupferkatalysator (Eisen : Kupfer 4 : 1), der bei früheren Versuchen eine Höchstkontraktion von 9% ergeben hatte, gab mit Wassergas und Quecksilberdampf bei 240° überhaupt keine Kontraktion. Wir haben die Versuche nicht weiter fortgesetzt²⁾.

Kupferkatalysatoren mit Metallen, die für die Methanbildung geeignet sind, unter Zusatz von nicht reduziertbaren Oxyden.

In diesem Kapitel sollen die Zusätze von Metalloxyden besprochen werden, die weder einen ausgesprochenen Basencharakter besitzen, wie die Alkali- und Erdalkaliverbindungen, noch als typische Kontaktgifte bekannt sind, wie Arsen-, Schwefelverbindungen und dergl. Diese Zusätze werden in besonderen Kapiteln besprochen werden.

Eisen-Kupferkatalysatoren mit Zusatz von nicht reduzierbaren Oxyden.

Wir haben diese Versuchsreihe mit Eisen-Kupferkatalysatoren in 2 Mischungsverhältnissen ausgeführt, nämlich Eisen : Kupfer = 1 : 1 und 4 : 1.

Eisen-Kupfer-Berylliumoxyd. 40g des aus den Nitraten erhaltenen Gemisches von Eisen-Kupferoxyd mit einer Berylliumnitratlösung, entsprechend 4g Berylliumoxyd, versetzt, zur Trochne gebracht und gegläht. Mit Wassergas von 4 l/Std. Strömungsgeschwindigkeit bei 270° in Betrieb genommen, gab der Kontakt schon nach 3 Stunden eine Kontraktion von 28.3%. Die Höchstkontraktion betrug nach 20 Stunden eine Kontraktion von 28.3%. Die Höchstkontraktion betrug nach 20 Stunden 31.8% und es entstanden in diesem Stadium pro cbm Wassergas 20.9g Methan, 48.4g Gasol

¹⁾ Vgl. Schenk, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 2163 (1905).

²⁾ Über Versuche, die ebenfalls hier angeführt werden könnten, nämlich Fe-Pb u. Fe-Bi, vgl. S. 353/54; ferner Ni-Cd S. 363.

und 9.8g Benzin; außerdem bildete sich Öl. Der Zusatz von Berylliumoxyd vermehrt nach diesen Befunden die Ausbeute an Benzin nicht wesentlich und auch die Aktivität des Kontaktes ist ungefähr dieselbe, wie die ohne Berylliumoxydzusatz.

Eisen-Kupfer + Magnesiumcarbonat bzw. Magnesiumoxyd.

Zahlreiche Versuche haben wir mit Eisen-Kupferkatalysatoren ausgeführt, denen wir basisches Magnesiumcarbonat oder Magnesiumoxyd zusetzten. Die umfangreichen Versuche wurden dadurch veranlaßt, daß wir bei dem ersten Versuch mit diesem Katalysator eine ausnehmend starke Ölbildung beobachtet hatten, wie wir sie bis dorthin noch nie erhalten hatten. Wir versuchten dann, diese Ergebnisse zu reproduzieren. Es gelang uns aber, nie mehr eine so gute Ausbente zu erhalten, wie sie die erste Mischung ergeben hatte. Wohl war der Gesamtumsatz mit frisch dargestellten Katalysatoren derselbe, wie ihn der erste Katalysator gezeigt hatte, nur das Mengenverhältnis, in dem sich die verschiedenen Kohlenwasserstoffe bildeten, hatte sich verschoben.

Eisen-Kupfer (1 : 1) + 10% basisches Magnesiumcarbonat.

Zu dem aus den Nitraten durch Glühen erhaltenen Oxydgemisch wurde das basische Magnesiumcarbonat (Merck) in einer Menge von 10% trocken zugemischt. Die Schichtlänge des Kontaktes betrug 24cm. Der Kontakt wurde mit Wasserstoff bei 350° reduziert und dann bei 270° mit Wassergas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. in Betrieb genommen. Nach 6 Stunden lieferte der Kontakt eine Kontraktion von 27%. Nach 48 Stunden, nachdem die Kontraktion auf 15.3% gesunken war, wurde der Kontakt eine Stunde lang bei 270° mit überhitztem Wasserdampf behandelt, wobei geringe Mengen fester paraffinartiger Produkte aus ihm ausgetrieben, errichte jedoch nur eine Höchstkonztraktion von 20.1%. Wir haben ihn deshalb durch Behandeln mit Luft durch 6—8 Stunden oxydiert. Er war dann wieder sehr aktiv. Die Höchstkonztraktion betrug nach 24 Stunden 30.6%. Die Regenerierung mit Luft wurde dann alle 2—3 Tage, nach welcher Zeit die Kontraktion stark abgefallen war, wiederholt. Insgesamt sind 18 solcher Regenerationen vorgenommen worden. Bei der letzten

Betriebsperiode war allerdings die Reaktionstemperatur wesentlich niedriger. Darüber wird jedoch in einem besonderen Kapitel berichtet werden. Es sei hier nur gesagt, daß der Kontakt schon bei 240° einen mindestens ebenso guten Umsatz zeigte, wie bei 270°. Wobei er etwa doppelt solange wirksam blieb, wie bei 270°. In der Tafel 23 sind nur die bei 270° erzielten Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen während einer Betriebsperiode angeführt.

Tafel 23.

Betriebsdauer in Stunden während einer Periode	Gesamtbetriebsdauer in Stunden	Kont- raktion %	Kohlensäure im Reak- tionsgas %	g pro cbm Wassergas			
				Methan	Gasol	Benzin	Öl
6	6	27	19.4	5.7	31.0	13.0	nicht gemessen
24	148	30.6	23.0	14.0	41.0	16.2	'' ''
66	190	17.0	12.8	10.0	21.5	8.9	'' ''
19	282	29.7	23.5	18.0	32.9	13.6	'' ''
24	348	27.3	22.1	14.8	27.8	10.9	20
22	638	26.7	26.2	13.0	39.0	14.8	16

Wir versuchten dann einen Kontakt unter denselben Bedingungen herzustellen und zu betreiben. Wie schon erwähnt, waren jedoch die Ergebnisse nicht vorgenommen haben. Diese Arbeitsweise haben wir seinerzeit für die Regenerierung von solchen Kontakten benützt, die Paraffin lieferten. Wir haben sie jedoch später aufgegeben, weil sie doch nicht sichere Ergebnisse zeitigte und wir haben dann immer die Regenerierung mit Luft vorgenommen. Ob nun diese kleine Abweichung in der Arbeitsweise die unterschiedlichen Ergebnisse zwischen den ersten und den späteren Kontakten mit Magnesiumcarbonat herbeiführten, muß dahingestellt bleiben.

Wir haben dann andere Mischungsverhältnisse von Eisen-Kupferkontakten mit Magnesiumcarbonat geprüft, und zwar wurden Zusätze von 5, 7 ½, 25, und 33% vom Gewicht der Oxyde an basischem Magnesiumcarbonat verwendet. Aber auch hier konnten keine günstigeren Resultate erzielt werden als bei dem ersten Versuch

mit Magnesiumcarbonatzusatz. Vor allem wurden immer wesentlich geringere Ölmengen erhalten, meist unter 10g pro cbm angewandtes Wassergas.

Wir haben dann statt basischem Magnesiumcarbonat Magnesiumoxyd dem Eisen-Kupferoxydgemisch zugesetzt. Der Kontakt wurde mit Wasserstoff bei 350° reduziert und gab dann bei 270° mit Wassergas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. nach 6 Stunden eine Höchstkontraktion von 29.5%. Nach 48 Stunden betrug die Kontraktion 14.2% und pro cbm Wassergas wurden gebildet: 0.6g Methan, 25.7g Gasol, 5.1g Benzin und 12g Öl.

Ein magnesiumoxydhaltiger Kontakt wurde dann dadurch erhalten, daß die Nitrate von Eisen, Kupfer und Magnesium gemeinsam eingedampft, verschmolzen und geglüht wurden. Das Mischungsverhältnis war dasselbe, wie bei dem ersten Eisen-Kupfer-Magnesiumcarbonat-kontakt. Ohne vorherige Reduktion direkt mit Wassergas bei 270° in Betrieb genommen, wurden nach 16 Stunden 18.2% Kontraktion erreicht. Die Aktivität des Kontaktes war gering. Wir haben ihn deshalb mit Wasserstoff bei 350° reduziert. Er gab dann nach ½ stündigem Betrieb 26.3% Kontraktion, die jedoch schon nach einer weiteren ½ Stunde auf 15% herabsank. Auch durch Regenerieren mit Luft gab der Katalysator nicht mehr als 8.6% Kontraktion. Der Kontakt war also sehr wenig aktiv und wir müssen dies auf die abweichende Darstellungsweise, die zu einer sehr innigen Mischung mit Magnesiumcarbonat bzw. Magnesiumoxyd führt, zurückführen. Ähnliche Beobachtungen haben wir auch bei den weiter unten zu beschreibenden Zink- und Chromkontakten gemacht.

Eisen-Kupfer (1 : 1) in Form der Oxyde mit 10% Magnesiumsilicat (Merek) trocken gemischt, direkt mit Wassergas betrieben, gab bei 270° nach einer Stunde 18.3% Kontraktion, nach 24 Stunden nur noch 13.8%. In diesem Stadium wurden pro cbm Wassergas 0.6g Methan, 32.4g Gasol und 4.9g Benzin erhalten. Die Ölbildung war sehr schwach.

Eisen-Kupfer-Zinkoxyd. Eisen-Kupfer (1 : 1) in Form der Oxyde mit 10% Zinkcarbonat gemischt, gab unter den üblichen Bedingungen, ohne vorherige Reduktion mit Wasserstoff, mit Wassergas betrieben, nach 19 Stunden bei einer Kontraktion von 19.5% pro cbm Wassergas: 8.1g Methan, 38.4g Gasol und 9.7g Benzin. Die Ölbildung war sehr gering. Das zugesetzte Zinkcarbonat war etwas sulfhaltig.

Bessere Ergebnisse wurden erhalten durch zumischen von 10% sulfatfreiem Zinkoxyd zu unserem Eisen-Kupferkontakt. Unter sonst gleichen Bedingungen gab dieser dann nach 19 Betriebsstunden, bei einer Kontraktion von 26.5% pro cbm Wassergas: 14.0g Methan, 44.3g Gasol und 9.4g Benzin. Die Ölbildung war stärker, als bei dem erst erwähnten Zinkcarbonatkontakt. Tum Teil bildete sich auch schon festes Paraffin. Ein Eisen-Kupfer-Zinkoxydkontakt, der diese 3 Metalle im gleichen Verhältnis enthielt, wie die vorstehend beschriebenen Kontakte, jedoch durch gleichzeitiges Verschmelzen der Nitrate erhalten worden war, zeigte nur geringe Aktivität. Nach 16 Stunden betrug die Höchstkontraktion 15%. Der Kontakt verhielt sich so, wie der in analoger Weise hergestellte Magnesiumkontakt.

Eisen-Kupfer-Cadmiumoxyd. Der Kontakt wurde aus dem Gemisch der Nitrate in der üblichen Weise dargestellt und enthielt die 3 Metalle (Eisen-Kupfer-Cadmium) im Verhältnis 4 : 1 : 0.25. Mit Wassergas bei 250°, ohne vorherige Reduktion betrieben, gab der Kontakt nach 23 Stunden nur eine Höchstkontraktion von 13.1%. Die Ölbildung war sehr gering. Ein gleicher Eisen-Kupferkontakt, jedoch ohne Cadmiumzusatz, war bei dieser Temperatur viel aktiver. Es wurden damit Kontraktionen von 30-35% erzielt. Eisen-Kupfer-Aluminiumoxyd. Zu einem Eisen-Kupfer (4 : 1) Kontakt in Pulverform wurden 10% schwach erhitztes Aluminiumhydroxyd zugefügt. Diese war aus dem Nitrat durch Fällen mit Ammoniak und gründliches Auswaschen erhalten worden.

Der Kontakt wurde bei 240° mit Wassergas betrieben und gab nach 27 Stunden eine Höchstkontraktion von 28.2%. Eine nach 48 Stunden bei einer Kontraktion von 26.3% durchgeführte Kondensationsanalyse ergab pro cbm Wassergas: 17.7g Methan, 39.6g Gasol, 12.6g Benzin und 6g Öl.

Nach der Regenerierung mit Luft war der Kontakt weniger aktiv. Derartige Beobachtungen haben wir auch an anderen Kontakten gemacht, die mit Aluminiumoxyd versetzt waren. Später wurde auch auf den Einfluß des Alkalis bei den aluminiumoxydhaltigen Kontakten zurückgekommen werden. Es hat den Anschein, als ob das Aluminiumhydroxyd wegen seines amphoterer Charakters ohne Alkalizusatz eine auch den Säuren zukommende Wirkung ausübt, die in einer Inaktivierung der Kontakte besteht. Auf keinen Fall besitzt jedoch das Aluminiumhydroxyd allein einen günstigen Einfluß auf den Katalysator, denn der gleiche Eisen-Kupferkontakt

ohne Zusatz von Aluminiumhydroxyd gab eine Höchstkontraktion von 31.5% und pro cbm Wassergas: 18.9g Methan, 45.5g Gasol, 16.2g Benzin und 18g Öl. Der mit Aluminiumhydroxyd versetzte Kontakt gab nach 99 Betriebsstunden nur noch 21.2% Kontraktion, während bei dem Kontakt ohne Zusatz von Aluminiumhydroxyd nach 292 Stunden noch 29.5% Kontraktion gemessen wurden.

Wir haben dann auch ähnliche Kontakte durch Zusammenschmelzen von Eisen-Kupfer- und Aluminiumnitrat und Eintragen von Stuttgarter Masse in die Schmelze hergestellt. Die Zusammensetzung des Kontaktes entsprach Eisen-Kupfer (4 : 1) + 10% $\text{Al}(\text{OH})_3$. Der Kontakt war nicht besonders aktiv. Nach 22 Stunden wurde eine Höchstkontraktion von 21.5% erreicht. Nach der Regenerierung mit Luft war dieser Katalysator so gut wie unwirksam.

Ferner wurde auf die Stuttgarter Masse zuerst durch Imprägnieren mit Aluminiumnitrat und Verglühen Aluminiumoxyd niedergeschlagen und dann das Eisen-Kupfer als Oxyd in der üblichen Weise aufgebracht. Der Kontakt war ebenfalls wenig wirksam: Höchstkontraktion nach 8 Stunden 23%. Nach 24 Stunden wurden pro cbm Wassergas erhalten: 8.6g Methan 36.8g Gasol, 8.9g Benzin; die Ölbildung war nur sehr gering. (Weitere Beobachtungen werden später besprochen.)

In einem zweiten Fall wurde ein schon fertiger Eisen-Kupferkontakt auf Stuttgarter Masse nachträglich mit Aluminiumnitrat imprägniert und geglüht. Die Höchstkontraktion war nach 22 Stunden 19.1%. Nach der Regenerierung mit Luft betrug sie 13%.

Eisen-Kupfer-Aluminiumsilicat. Zu einem Eisen-Kupferkontakt (1 : 1) wurden 10% Aluminiumsilicat trocken zugemischt. Der Kontakt wurde unter allmählicher Temperatursteigerung bis 350° mit Wasserstoff reduziert. Mit Wassergas bei 270° betrieben, gab er bereits nach einer Stunde eine Kontraktion von 28.3%. Nach 18 Stunden war sie aber bereits auf 7.3% gesunken. Nach dem Regenerieren war nur noch eine Höchstkontraktion von 12.3% vorhanden.

Eisen-Kupfer-Zinnoxid. Eisen-Kupfer (1 : 1), das Gemisch der Oxyde mit 10% m-Zinnsäure versetzt, ergab bei 270° nach 16 Stunden eine Höchstkontraktion von 20%. Nach 2maligem Regenerieren wurde dann in der 3. Betriebsperiode eine Gasprobe genommen, die bei einer Kontraktion von 22.9% pro cbm Wassergas 2.9g Methan, 27.1g Gasol, und 4.9g Benzin lieferte. Der Kontakt war wesentlich weniger aktiv, als ein gleicher Eisen-Kupferkontakt

ohne Zusatz von m-Zinnsäure. Einen direkt vergiftenden Einfluß übt jedoch das Zinn nicht aus.

Eisen-Kupfer-Bleioxyd. Eisen-Kupfer (1 : 1) in Form der Oxyde mit 10% Bleicarbonat gemischt, gab bei 270° mit Wassergas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. nach 42 Stunden eine Höchstkontraktion von 17.5%. In der zweiten Betriebsperiode wurden nach derselben Zeit nur 12% Kontraktion erzielt. Es wurden pro cbm Wassergas gebildet: 65g Methan und 3.5g Benzin; die Gasprobe war verlorengegangen. Der Kontakt war also sehr wenig aktiv.

Eisen-Kupfer-Chromoxyd. Eisen-Kupfer (4 : 1) in Form der Oxyde mit 10% Chromoxyd (Kahlbaum) trocken gemischt. Bei 240° mit Wassergas unter den üblichen Bedingungen in Betrieb benommen, bemerkte man ein langsames Ansteigen der Kontraktion. Dies betrug nach 21 Stunden 31.7%. Nach 189 Stunden war sie dann wieder auf 29.6% zurückgegangen. Eine Gasprobe nach 72stündigem Betrieb, bei einer Kontraktion von 26%, gab pro cbm Wassergas 12.2g Methan, 35.0g Gasol, 15.8g Benzin und 13.0g Öl. Ein Vergleich mit einem unter denselben Bedingungen, vor allem bei derselben Temperatur betriebenen Eisen-Kupferkontakt zeigte, daß das Chromoxyd keinen wesentlichen Einfluß auf die Reaktion ausübt.

Ein Gemisch von Eisen und Kupfernitrat wurde mit einer Lösung von Ammoniumbichromat eingedampft, geschmolzen und verglüht. Das Gewichtsverhältnis von Eisen : Kupfer : Chrom war 4 : 1 : 1.25. Bei 250° gab der Kontakt nach 15 Stunden eine Höchstkontraktion von 14.2%, die nach 40 Stunden auf 10.5% herabgesunken war.

Ein Eisen-Kupferkontakt (4 : 1) auf Stuttgarter Masse wurde nachträglich mit 10% Chromsäure in Form einer wässrigen Lösung imprägniert. Bei 250° mit Wassergas betrieben, gab der Kontakt nach 21 Stunden auf 18% gesunken war. Nach der Regenerierung mit Luft wurde nur noch eine Höchstkontraktion von 8% erzielt.

Bemerkenswert ist, daß die Chromkontakte, die mit wässrigen Lösungen von Chromverbindungen hergestellt waren, sich wesentlich ungünstiger verhielten, als die, bei denen das Chromoxyd trocken zugemischt worden war. Wir haben also hier dieselben Erscheinungen wie bei den Magnesium-, Zink- und Cadmiumkontakten. Auch hier war ein durch gemeinsames Verschmelzen von löslichen Metall-

verbindungen erhaltener Kontakt weniger wirksam, als ein entsprechender durch trockenes Zumischen des Oxyds zu dem Eisen-Kupferkontakt erhaltener Katalysator. Ob diese Erscheinung auf eine Bildung von Legierungen zurückzuführen ist, kann man aber annehmen, daß ein Zusatz von Verbindungen der erwähnten Metalle in irgendeiner Form auf die Dauer keine Vorteile bringen wird, da auch bei den trocken zugemischten Oxyden derselbe schädliche Einfluß sich allmählich geltend machen kann.

Eisen-Kupfer-Molybdänsäure. Eisen-Kupfer 4 : 1 auf Stuttgarter Masse aufgebracht und nachträglich mit 2% vom Gewicht der angewendeten Oxyde an Ammoniummolybdat (in Form einer Lösung) imprägniert, gab einen Katalysator, der nur geringe Wirksamkeit zeigte. Die Höchstkontraktion betrug nach 18 Stunden 18.7%, bei einer Temperatur von 250°.

Eisen-Kupfer-Mangan-Chromoxyd. Der Kontakt enthielt die 4 Metalle gewichtsmäßig im Verhältnis 4 : 1 : 0.5 : 0.5 und wurde durch Zusammenschmelzen von Eisen-Kupfer- und Mangannitrat mit Chromoxyd hergestellt. Der Kontakt gab bei 250° nach 79 Stunden eine Jöchstkontraktion von 30%. Nähere Untersuchungen wurden damit nicht vorgenommen.

Kobalt-Kupferkatalysatoren mit Zusatz von nicht reduzierbaren Oxyden.

Kobalt-Kupfer-Magnesiumoxyd. Zu einem Kobalt-Kupfer-Pulverkontakt (1 : 1) wurden 10% vom Gewicht der Oxyde

basisches Magnesiumcarbonat zugemischt. Mit Wasserstoff bei 350° reduziert, gab der Kontakt mit Wassergas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. und 270° nach 1 ¼ Stunden 28.7% Kontraktion. Nach 18 Stunden wurde nurmehr eine Kontraktion von 18.8% gemessen. Der Kontakt lieferte dann pro cbm Wassergas 9.4g Methan, 22.5g Gasol und 8.8g Benzin. Durch Regenerierung mit Luft wurde der Katalysator nicht verbessert. Er verhielt sich wenigstens bei der damals angewendeten Temperatur wesentlich schlechter als ein gleicher Eisenkontakt.

Ein ganz analoger Kontakt mit basischem Magnesiumcarbonat, der jedoch Kobalt und Kupfer im Verhältnis 9 : 1 enthielt, gab unter sonst gleichen Bedingungen nach 15 Stunden eine Kontraktion von 44.5%. Beim Senken der Temperatur auf 250° fiel die Kontraktion auf 20.8%. In diesem Stadium wurden pro cbm Wasser-

gas 10.5g Methan, 19.2g Gasol und 7.7g Benzin erhalten; außerdem bildeten sich geringe Mengen von Öl. Nach der Regenerierung wurde der Kontakt zuerst bei Temperaturen von 270° betrieben, dann wurde aber beobachtet, daß beim Senken der Temperatur der Kontakt ebenfalls noch sehr reaktionsfähig ist. Diese Beobachtung, die mit diesem Kontakt zuerst gemacht wurde, wird in einem späteren Kapitel eingehend erörtert. Hier sei nur bemerkt, daß wir bei 230° noch eine Kontraktion von 20% beobachten konnten. An und für sich gab der Katalysator sehr wechselnde Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen. Him und wieder bekamen wir jedoch sehr gute Ausbeuten an Benzin. So wurden in der 2. Betriebsperiode nach einer Betriebszeit von 54 Stunden, bei einer Kontraktion von 47% und einer Temperatur von 250° pro cbm Wassergas 46.6g Methan, 40.4g Gasol und 0.7g Benzin erhalten.

Kobalt-KupferZinkoxyd. Durch trockenes Mischen von Kobalt-Kupfer (9 : 1) mit 10% etwas schwefelhaltigem Zinkcarbonat hergestellt und mit Wasserstoff reduziert, gab der Kontakt bei 270° eine Kontraktion von 45.3%. Eine nach 30 Stunden genommene Gasprobe, gab bei 40% Kontraktion pro cbm Wassergas 63.5g Methan, 37.9g Gasol und 10.1g Benzin. Die Ölbildung war gering. Der Kontakt ließ sich durch Luft regenerieren. Die Aktivität hielt länger an, als bei einem gleichartigen Magnesiumkontakt.

Ein wesentlich besserer Katalysator von ganz gleicher Zusammensetzung wurde mit schwefelfreiem Zinkoxyd erhalten. Nach 23 Stunden lieferte dieser bei 270° eine Kontraktion von 55.8%, die sogar beim Senken der Temperatur auf 250° noch 50.7% betrug. Nach 66 Stunden wurden bei derselben Temperatur pro cbm Wassergas, bei einer Kontraktion von 44.8%: 31g Methan, 24.9g Gasol und 25.0g Benzin erhalten. Die Ölbildung war bei dieser Temperatur noch verhältnismäßig gering. Nach dem Regenerieren mit Luft wurde der Kontakt zuerst durch 24 Stunden bei 250° betrieben und dann bei 230°, bei welcher Temperatur er 32.8% Kontraktion ergab. Nach nochmaligem Regenerieren konnte der Kontakt sogar schon bei 200° betrieben werden. Eine nach 24 Stunden bei dieser Temperatur genommene Gasprobe ergab bei einer Kontraktion von 42% pro cbm Wassergas: 2.0g Methan, 14.4g Gasol, 8.1g Benzin und 16g Öl. Auch bei weiterem Überleiten von Wassergas blieben die Resultate dieselben, insbesondere was die Ölausbeute angeht. In einer späteren Betriebsperiode wurde dann bei 230° eine Kontraktion von 50%

beobachtet und pro cbm Wassergas entstanden: 15.6g Methan, 41.1g Gasol, 22.1g Benzin und 16g Öl. Der Kontakt kann also in bezug auf die Bildung von Benzin und Öl, als sehr gut bezeichnet werden. Wie weit dies auf den Einfluß des Zinkoxyds zurückzuführen ist, müßen noch eingehende Untersuchungen entscheiden.

Eisen-Kobalt-Kupferkatalysatoren unter Zusatz von nicht reduzierbaren Oxyden.

Zu einem Eisen-Kobalt-Kupferkatalysator, der die 3 Metalle im Gewichtsverhältnis 1 : 3 : 0.4 enthielt und durch gemeinsames Verschmelzen der Nitrats erhalten und durch gemeinsames Verschmelzen der Nitrats erhalten worden war, wurden 10% basisches Magnesiumcarbonat trocken zugemischt. Bei 270° ergab der Katalysator nach 7 Stunden 34% Kontraktion, die nach 23 Stunden auf 17% gesunken war. Nach der Regenerierung wurden nach 7 stündigem Betrieb, bei einer Kontraktion von 40.1% pro cbm Wassergas erhalten: 57.2g Methan, 47.7g Gasol, 7.6g Benzin, sowie geringe Ölmengen. Der Kontakt gab also bei der hohen Reaktionstemperatur sehr viel Methan, während die Benzinausbeute nur sehr gering war.

8. Einfluß von Alkalien und Erkalien auf die Kohlenwasserstoffsynthese.

Wie man aus dem nachfolgenden experimentellen Material ersehen kann, lassen sich die alkalischen Zusätze nach ihrer Wirkung in verschiedene Klassen unterteilen. Die auffälligste Wirkung besitzen Kalium und Rubidium und sicherlich auch das Cäsium in Form ihrer verschiedenen Verbindungen, die sich bei den Eisenkontakten, insbesondere bei denen, die auch noch Kupfer enthalten, in einer starken Aktivierung und in einer sehr auffälligen Begünstigung der Bildung des festen Paraffins äußern. Ob diese beiden Wirkungen notwendigerweise Hand in Hand gehen müssen, ist schwer zu sagen, denn wir haben überhaupt noch nie einen Kontakt irgendwelcher Art beobachtet, der flüssige Kohlenwasserstoffe bildete, ohne daß letzten Endes nicht doch noch festes Paraffin entstanden wäre. Wir glauben, daß manchmal die Bildung von Paraffin entstanden wäre. Wir glauben, daß manchmal die Bildung von Paraffin anfangs nur nicht bemerkt wird, weil es als hochsiedendes Produkt vom Kontakt zurückgehalten wird.

Natrium in Form verschiedener Verbindungen verhielt sich insofern ähnlich wie Kalium, als es ebenfalls aktivierende Wirkung besitzt, nur ist diese schwächer und oft unkontrollierbaren Ein-

flüssen ausgesetzt, auch die Begünstigung der Paraffinbildung tritt hier nicht so sehr in den Vordergrund. Jedenfalls konnten die mit Natriumverbindungen aktivierten Kontakte nicht als ausgesprochene „Paraffinkontakte“ bezeichnet werden.

Lithium und die Erdalkalien, Calcium und Barium und wahrscheinlich auch Strontium, können bezüglich ihrer Wirkung wieder in eine Gruppe gesetzt werden. Hier kann man sagen, daß die aktivierende Wirkung noch schwächer als beim Natrium ausgeprägt ist. Dementsprechend ist auch die Begünstigung der Paraffinbildung viel weniger zu bemerken.

Anstatt Alkalien zum Kontakt zuzusetzen, haben wir auch untersucht, ob, wenn man dem Gas Ammoniak beifügt, eine ähnliche Wirkung zu erreichen ist. Dies ist tatsächlich der Fall, doch ist die Aktivierung nur eine vorübergehende.

Was die Verbindungsform des zugesetzten Alkalis anbelangt, so haben wir gefunden, daß es ziemlich belanglos ist, ob man es in Form von Carbonat oder Nitrat zur Anwendung bringt, denn auch letzteres geht binnen kurzem in Carbonat über. Auffällig und unerwartet war jedoch die Wirkung solcher Salze, die, wie Kaliumfluorid und Kaliumarsenit usw., nicht in Carbonat umgewandelt werden. Trotzdem verhielten sich die Kaliumsalze so wie Kaliumcarbonat. Analoges gilt auch für die entsprechenden Natriumverbindungen.

Was nun die Art der Zumischung angeht, so war es ziemlich gleichgültig, ob man beispielsweise die fertigen Eisen-Kupferkontakte mit wässrigen Lösungen imprägniert, oder ob man die gepulverten Alkalien trocken zumischte, oder ob man von vornherein beim Verglühen der Nitrats ein entsprechendes Kaliumsalz zugab.

Die Wirkung des Kaliumcarbonats kann man sich als eine entgiftende vorstellen. Tatsächlich waren solche alkalisierten Kontakte viel weniger leicht zu vergiften, und zwar entsprechend der Alkalimenge, als alkalifreie Kontakte. Wir haben natrugemäß auch versucht, vergiftete Kontakte durch Zusatz zu Alkali wieder zu aktivieren; bisher jedoch ohne Erfolg.

Vergleich von nicht alkalisierten und alkalisierten Kontakten.

Ein pulverförmiger Katalysator aus Eisen und Kupfer (4 : 1), der durch Zusammenschmelzen und Verglühen der Nitrats in größerem Maßstabe in der später beschriebenen Weise hergestellt

worden war, erwies sich bei der Prüfung im Laboratorium als sehr wenig aktiv. In einer Schichtlänge von 30cm angewandt und mit Wassergas bei 240° und 4 Liter Strömungsgeschwindigkeit pro Stunde betrieben, gab er nach 28 Stunden nur eine Kontraktion von 9%. Auch bei einer Temperatursteigerung auf 250° erhöhte sich die Kontraktion nicht. Bei 260° wurden nach 142 Stunden nur 15% Kontraktion beobachtet.

Wurde nun dieser Kontakt mit ½% Kaliumcarbonat, bezogen auf das Oxydgemisch, in Form einer wässrigen Lösung imprägniert, so lieferte er bei 250° nach 40 Stunden 21.0% Kontraktion, die bis zur 72. Betriebsstunde auf 27% anstieg. Es ist also durch den Kaliumcarbonatzusatz eine beträchtliche Aktivierung des Kontaktes erreicht worden. In der 66. Betriebsstunde wurden bei 24.5% Kontraktion pro cbm Wassergas 31.2g Gasol, 12.0g Benzin und 13g Öl erhalten. Die Methanfraktion ging verloren.

Densleben wenig aktiven Eisen-Kupferkatalysator haben wir dann auch durch trocknes Zumischen von ½ % Kaliumcarbonat aktiviert. Bei 250° mit Wassergas betrieben, zeigte er ebenfalls ein allmähliches Ansteigen der Kontraktion. Nach 72 Stunden war die Höchstkontraktion von 28.4% erreicht und es wurden dann pro cbm Wassergas 11.8g Methan, 10.5g Gasol, 10.3g Benzin und 22.0g Öl und Paraffin erhalten. Paraffinbildung war bereits nach 21 Stunden sichtbar und verstärkte sich im Laufe des Versuchs. Das erhaltene Öl-Paraffingemisch hatte bei Zimmertemperatur salbenartige Konsistenz. Nach der Regenerierung mit Luft, die nach 96 Betriebsstunden vorgenommen wurde, gab der Kontakt bei 240° nach 68 Stunden 27.6% Kontraktion. Nach 100 Stunden lieferte er bei 26.5% Kontraktion pro cbm Wassergas 6.4g Methan, 23.6g Gasol, 15.4g Benzin und 15.6g Öl + Paraffin.

Gelegentlich anderer Versuche haben wir gefunden, daß Katalysatoren, die durch trocknes Mischen von Eisenoxyd und Kupferoxyd hergetellt worden waren, nur geringe Aktivität zeigten. Beide Oxyde waren durch Verglühen der entsprechenden Nitrate erhalten worden. Als Höchstkontraktion war bei 250° nur 13.2% zu beobachten und es wurden während 70 Betriebsstunden insgesamt nur 0.5ccm Öl und Paraffin gebildet, das sind pro cbm Wassergas 1.5g, also eine verschwindend kleine Menge.

Wurde nun der Kontakt durch trocknes Zumischen von ½ % Kaliumcarbonat aktiviert, so gab er innerhalb 69 Betriebsstunden bei 250° eine Kontraktion von 33.1% und in dieser Zeit wurden pro

cbm Wassergas 18g Öl und Paraffin gebildet, also mehr als das Zehnfache von dem was der nicht aktivierte Kontakt gab.

Ein Eisen-Kupferkontakt aus käuflichem Eisenoxyd (aus Oxalat) und technischem Kupferoxyd zusammengemischt, ließ sich dagegen durch Kaliumcarbonat nicht aktivieren, da die verwendeten Materialien wahrscheinlich doch nicht rein genug waren.

Reines Eisen aus Nitrat ohne Kupferzusatz, auf Stuttgarter Masse aufgebracht, wird durch Imprägnieren mit Kaliumcarbonat nicht wirksamer.

Anders liegen die Verhältnisse beim reinen Eisen, daß nicht durch einen an und für sich etwas alkalischen Träger aktiviert worden ist. Hier kann man durch Zusatz von Alkali Kontakte erhalten, die sich bei öfterem Regenerieren mit Luft nach und nach, wahrscheinlich durch die allmählich eintretende Auflockerung, aktivieren lassen. Ein aus Eisennitrat mit 0.2% Kaliumcarbonat (auf das Oxydgemisch bezogen) in der auf S. 417 beschriebenen Weise mit Stärke hergestellter Kontakt, gab in einer Schichtlänge von 5cm bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. und einer Temperatur von 250° die in Tafel 24 angeführten Ergebnisse:

Tafel 24.

Betriebsperiode	Gesamtdauer	Höchstkontraktion %	g Öl pro cbm Gas
1	168	5.3	3.0
2	122	8.0	5.7
3	72	10.0	12.5
4	96	10.9	12.5

Man sieht aus den Zahlen, daß der Kontakt mit jeder periode aktiver wurde. Die Kontraktion stieg immer mehr an und auch die pro cbm Ausgangsgas erhaltenen Ölmengen nahmen zu.

Gleichzeitig ist auch zu bemerken, daß die Dauer einer Betriebsperiode immer kürzer wird, je aktiver der Kontakt ist.

Wir haben dann gefunden, daß die Wirkung des Alkalis auch durch Zusatz von anderen Alkalisalzen herbeigeführt werden kann, z.B. von Kaliumfluorid, Kaliumarsenit, Kaliumbichromat usw. Soweit bei diesen Zusätzen eine spezifische, z.B. vergiftende Wirkung durch die andere Komponente zu erwarten war, werden sie in einem besonderen Kapitel ausführlicher besprochen werden. Hier sollen

Nur noch einige Kontakte Erwähnung finden, bei denen Alkalisalze von solchen Stoffen zur Anwendung kamen, von denen wir keine besondere Einwirkung auf die Benzinsynthese erwarten konnten.

Eisen-Kupfer + Kaliumbichromat. Zu einem Pulverkontakt aus Eisen-Kupfer (4 : 1) wurden 10% Kaliumbichromat einmal trocken zuge mischt und ein zweites Mal wurde mit einer Lösung imprägniert. In beiden Fällen verhielten sich die Kontakte wie solche, die mit Kaliumcarbonat imprägniert worden waren; sie bildeten vor allem viel Paraffin.

Pro cbm Wassergas wurden bei 250° erhalten (Tafel 25):

Tafel 25.

Methan	Gasol	Benzin	Öl + Paraffin	
3.9	25.9	10.8	10.5	Kaliumbichromat trocken zugemischt mit
0.4	21.2	8.0	13.7	Kaliumbichromat imprägniert

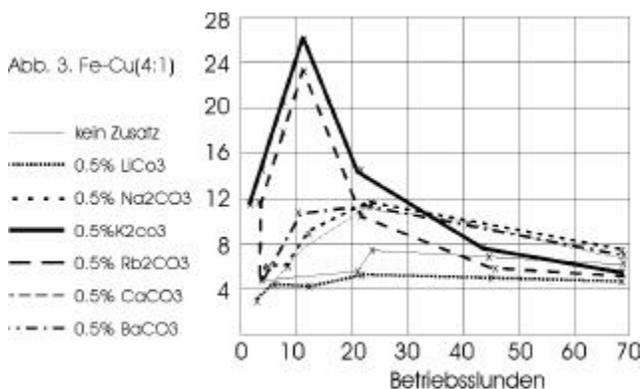
Eisen-Kupfer (4 : 1) + Kaliumferrocyanid. Dieser Katalysator gab bei 250° eine Höchstkontraktion von 32%. Er verhielt sich so, wie ein entsprechender Kaliumcarbonatkontakt.

Die Imprägnierung mit Kaliumcarbonat, die wir bei den ersten Versuchen durch nachträglichen Zusatz von Alkalienverbindungen durchgeführt haben, wurde dann später neist durch Zusammenschmelzen von Eisen- und Kupfernitrat mit Kaliumcarbonat oder Kaliumnitrat bewirkt. In diesen Fällen haben wir ebenso wirksame, wenn nicht noch wirksamere Kontakte erhalten. Insbesondere scheint bei solchen Kontakten, bei denen eine noch innigere Mischung des Alkalis mit dem aktiven Metall anzunehmen ist, der Umsatz in der Richtung der Paraffinbildung begünstigt zu werden.

Aktivierung durch Kaliumdampf. Durch Überleiten von Kalumdampf im Wasserstoffstrom bei 15—16mm Druck und einer Temperatur bei 350° über einen Eisen-Kupferkontakt auf Stuttgarter Masse, glaubten wir, eine noch bessere Aktivierung erreichen zu können, da ja zu erwarten war, daß auf diese Weise das Kalium gerade an die aktivsten Stellen des Katalysators gebracht wird. Es zeigte sich jedoch, daß der Kontakt nicht aktiver war, als ein auf eine andere Weise mit Kaliumverbindungen imprägnierter Kontakt.

Über den Einfluß der verschiedenen Alkalien und Erdalkalien auf den Eisen-Kupferkontakt.

Durch besondere Versuche haben wir geprüft, wie sich die verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetalle bezüglich ihrer aktivierenden Wirkung verhalten. Nachdem wir schon frühzeitig ein unterschiedliches Verhalten von Kalium- und Rubidiumverbindungen einerseits und Natriumverbindungen andererseits feststellen konnten, haben wir dann systematische Vergleichsversuche mit den Carbonaten der verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetalle durchgeführt.



Dem pulverförmigen Eisen- und Kupfer- (4 : 1) Kontakt wurden die entsprechenden Carbonate in einer Menge von $\frac{1}{2}$ % vom Gewicht der Oxyde trocken zugemischt. Außerdem wurde auch ein Vergleichsversuch mit Kontakt aus derselben Darstellung, jedoch ohne alkalischen Zusatz vorgenommen. Das Kontaktmaterial war aus käuflichen Nitraten (de Haën) in einer V2A-Schale hergestellt worden. Es kamen je 4g Kontaktsubstanz zur anwendung. Sie wurde auf eine Schichtlänge von 5cm verteilt und mit Wassergas ohne vorhergehende Reduktion mit Wasserstoff bei 250° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. betrieben. Der während der ersten Betriebsperiode beobachtete Reaktionsverlauf, gemessen an der Kontraktion, ist in Kurventafel Abb. 3 dargestellt.

Aus dieser Zusammenstellung ist deutlich zu ersehen, daß Kalium- und Rubidiumcarbonat etwa in derselben Weise aktivierend

wirken, und zwar, sowohl was den Gesamtumsatz als auch die Bildung von öligen Reaktionsprodukten angeht. Die geringen Unterschiede sind wohl einzig und allein darauf zurückzuführen, daß die Kontraktion nur von Zeit zu Zeit gemessen wurde und daß daher die maximale Kontraktion wegen des raschen Absinkens nach ihrer Erreichung gar nicht gemessen wurde. Eine gleiches Verhalten untereinander zeigten die Calcium- und Bariumkontakte; etwas günstiger, besonders bezüglich der Ölausbeuten, verhielt sich der Natriumkontakt. Durch alle diese Stoffe war auf jeden Fall eine Aktivierung erreicht worden, nur war sie nicht so groß wie bei dem Kalium- und Rubidiumkontakt. Andererseits hielt aber auch die Wirksamkeit der Kontakte beim Natrium-, Calcium- und Barium- carbonatzusatz längere Zeit an, als bei den entsprechenden Kalium- und Rubidiumkontakten. Der Lithiumkontakt verhielt sich dagegen sogar noch schlechter als der Kontakt ohne Zusatz. Auch bei früheren Versuchen hatten wir schon gefunden, daß Lithium kaum aktivierende Eigenschaften besitzt.

In Tafel 26 sind dann die Ölmengen aufgeführt, die die einzelnen Kontakte während der ersten Betriebsperiode von 70 Stunden geliefert hatten.

Tafel 26.

Zusatz	Höchst- kontrak- tion %	Nach Stdn.	Kohlensäure im Reak- tionsgas %	nach 70 Stunden		während der 1. Betriebsperiode	
				Kontrak- tion %	CO ₂ im Reak- tionsgas %	Öl g	Öl/cbm _g
Kein Zusatz	7.4	24	7.2	6.2	5.3	0.11	0.4
0.5% Li ₂ CO ₃	6.0	22	6.4	4.6	4.0	0.11	0.4
0.5% Na ₂ CO ₃	10.3	21	9.1	7.5	7.2	0.30	1.07
0.5% K ₂ CO ₃	26.5	11		5.2	6.4	1.58	5.6
0.5% Rb ₂ CO ₃	23.5	11.5		4.5	4.8	1.20	4.3
0.5% CaCO ₃	10.2	21	9.4	6.6	6.8	0.18	0.64
0.5% BaCO ₃	10.4	22	9.2	7.4	7.8	0.23	0.82

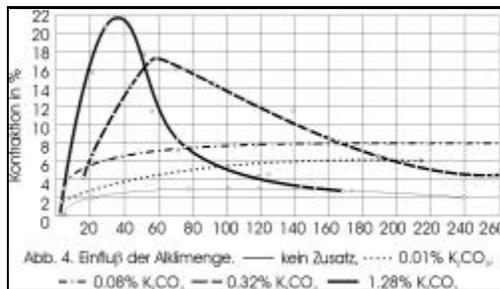
Auch hier steht das Kalium und Rubidium an erster Stelle, dann folgen Natrium und schließlich die Erdalkalimetalle und das Lithium. Die Paraffinbildung war bei dem Kalium- und Rubidiumkontakt stark, bei den übrigen Kontakten hielt sie sich in mäßigen Grenzen. Etwas Paraffin wurde aber in allen Fällen gebildet.

Zusammenfassend kann man sagen, daß für die Herstellung eines Paraffinkontaktes Kaliumverbindungen in Frage kommen

werden, während das Natrium zum Aktivieren dann herangezogen werden kann, wenn man die starke Paraffinbildung unterdrücken will und wenn es darauf ankommt, einen zwar nicht hoch aktiven aber doch gleichmäßig arbeitenden Kontakt herzustellen.

Über den Einfluß der Alkalimenge auf die Wirksamkeit von Eisen-Kupferkontakten.

Ein pulverförmiger Eisen-Kupferkontakt (4 : 1), der an und für sich sehr wenig wirksam war, wurde mit steigenden Mengen Kaliumcarbonat in Form einer wässrigen Lösung imprägniert. Es kamen je 20g Oxydgemische zur Anwendung, die mit 0.01, 0.08, 0.32 und 1.28% Kaliumcarbonat versetzt waren. Die einzelnen Kontakte wurden in einer Schichtlänge von 15cm verwendet und mit Wassergas bei der Reaktionstemperatur, die stets 250° betrug, betrieben. Die Strömungsgeschwindigkeit war 4 l/Std. In Kurventafel Abb. 4 ist der Verlauf der Reaktion mit der Zeit, gemessen an der Volumkontraktion, zur Darstellung gebracht.



Zuerst ist zu erschen, daß der wenig aktive Kontakt ohne Zusatz durch steigende Zusätze von Kaliumcarbonat immer aktiver wird. Bei einem Zusatz von über 1% Kaliumcarbonat wird zwar ein sehr aktiver Kontakt erhalten, die Wirksamkeit läßt aber sehr rasch nach. Am günstigsten dürften sich Kontakte mit etwa 0.5% Kaliumcarbonat-zusatz verhalten, die ebenfalls sehr aktiv sind, und es längere Zeit bleiben. Es gibt also eine optimale Alkalimenge, die bei einer praktischen Verwendung der Kontakte eingehalten werden muß; denn selbstverständlich kommt es nicht nur darauf an, einen

hochaktiven Kontakt zu erzeugen, sondern es muß auch eine gewisse Dauer der Wirksamkeit vorhanden sein, so daß es manchmal vorteilhafter sein kann, einen weniger aktiven, jedoch lange wirksamen Kontakt zu besitzen.

Über den Zusatz von sonstigen alkalischen Stoffen.

Von Stoffen, die an und für sich schwache alkalische Reaktion zeigen und die einen ganz spezifischen Einfluß auf die Wirkung des Eisen-Kupferkontaktes ausüben, sind vor allem Glaspulver und Natriumaluminat zu nennen. Bei Anwendung dieser Zusätze gingen wir von der Vorstellung aus, daß in diesen Stoffen das Alkali in einer wesentlich abgeschwächten Form vorliegt, denn wir wollten ja in erster Linie die Benzinbildung begünstigen und nicht auf die Bildung von festem Paraffin hinarbeiten, was ja durch starke Alkalisierung geschieht. Aus diesem Grunde benutzten wir auch im allgemeinen Natronglas bzw. Natriumaluminat, da wir gefunden hatten, daß das Natrium in seinen Verbindungen die Bildung von festem Paraffin bei weitem nicht so stark begünstigt wie das Kalium. Mengen Natriumhydroxyd zur Anwendung, als dem Aluminat $\text{Al}(\text{ONa}_3)$ entspricht.

Eisen-Kupfer + Glaspulver. Eisen-Kupfer (1 : 1), in Pulverform, wurde mit 10% Glaspulver gemischt. Dieses war aus gewöhnlichen, leicht schmelzbaren Laboratoriumsglasröhren durch Zerstoßen und feines Pulverisieren hergestellt worden. Vergleichsweise wurde dann auch dasselbe Oxydgemisch ohne Glaspulverzusatz unter genau gleichen Bedingungen getrüft. Die angewandte Kontaktmenge betrug 40g in einer Schichtlänge von 20cm. Reaktionstemperatur 270° , Strömungsgeschwindigkeit des Wassergases 4 l/Std. Eine vorherige Reduktion des Kontaktes wurde nicht vorgenommen (Tafel 27).

Tafel 27.

Kontakt	Betriebsdauer Stunden	Kontrak- tion %	g pro cbm Wassergas			
			Methan	Gasol	Benzin	Öl
ohne Glaspulver	24	21.5	17.6	40.2	5.0	schrwenig
mit Glaspulver	24	31.7	14.0	40.5	13.3	21.6

Hierauf wurden beide Kontakte mit Luft oxydiert und bei 250° mit Wassergas betrieben (Tafel 28).

Tafel 28.

Kontakt	Betriebs- stunden	Kontrak- tion %	g pro cbm Wassergas			
			Methan	Gasol	Benzin	Öl
ohne Glaspulver	65	18.3				
mit Glaspulver	72	32.5	11.2	40.8	12.8	24

Der Eisen-Kupferkontakt mit Zusatz von Glaspulver wurde dann mit Luft regeneriert. Die Ergebnisse in den einzelnen Betriebsperioden, bei denen die Temperatur zuerst auf 250° und später sogar auf 240° gehalten wurde, sind in Tafel 29 angeführt:

Tafel 29.

Betriebs- periode	Dauer der Betriebs- periode in Stdn .	Temp. °C	in den Betriebs- stunden	bei einer Kont- raktion %	b pro cbm Wassergas			
					Methan	Gasol	Benzin	Öl
1	66	270	24	31.7	14.8	40.5	13.3	21.6
2	210	250	72	32.5	11.2	40.8	12.8	24.0
		245	72	29.0	7.6	36.3	13.2	34.0
3	240	245	120	34.2	10.1	43.6	12.7	34.0
		245	192	33.2	13.2	48.5	16.4	19.0
		245	43	31.3	nicht bestimmt			25.0
4	162	245	113	30.8	nicht bestimmt			22.0
		245	144	24.9	14.9	31.7	10.1	n. best.
5	116	245	18	30.2	9.0	34.6	15.9	27.7
6	160							
7	114	245	24	37.0	nicht bestimmt			31.7
8	142							
9	109	245	77	28.5	nicht bestimmt			29.0
10	143	245	42	35.5				
11	136	245	42	35.0				26.0

Ingesamt war der Kontakt etwa 1600 Stunden in Betrieb gewesen.

Man sieht aus den Versuchen, daß der Zusatz von Glaspulver aus einem Eisen-Kupferkontakt, der an und für sich nur wenig Benzin und Öl lieferte, einen sehr guten Kontakt für die Bildung von höheren flüssigen Kohlenwasserstoffen machte. Bemerkenswert

ist aber auch, daß die Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen während einer Betriebsperiode nicht in dem Maße abnahmen, wie wir es oft bei sonst aktiven Kontakten beobachtet haben.

Auch ein an und für sich sehr wenig aktiver Kontakt, wie der schon öfter erwähnte, im großen hergestellte Eisen-Kupfer-Pulverkontakt (4 : 1) (vgl. S. 386), konnte durch Zusatz von Glaspulver aktiviert werden.

Es wurden 10% Glaspulver zugemischt und der Kontakt gab dann bei 250° nach 41 Stunden eine Höchstkontraktion von 35%. Er lieferte pro cbm Wassergas nach 24stündiger Betriebszeit: 15.4g Methan, 48.4g Gasol, 13.8g Benzin und 20.3g Öl.

Setzte man große Mengen Glaspulver zu dem Kontakt, so wurde dieselbe Aktivität erreicht, wie mit einem Zusatz von 10% Glaspulver. Die Wirksamkeit des Kontaktes nahm jedoch schneller ab, was auf die geringere Menge aktiver Kontaktmasse zurückzuführen ist. Beispielsweise gab ein aus gleichen Teilen Eisen-Kupferoxyd (4 : 1) und Glaspulver bestehender Kontakt eine Höchstkontraktion von 38.5% nach 29 Stunden, die jedoch nach 67 Stunden bereits auf 14% herabgesunken war.

Wir haben dann auch Versuche mit Glaspulver durchgeführt, das wir durch Auskochen mit Salpetersäure von dem leicht entfernbaren Alkali befreit haben. Wir nahmen an, daß wir dadurch die alkalische Wirkung des Glaspulvers noch mehr schwächen konnten. Ein mit 10% von diesem asgekochten Glaspulver versetzter Eisen-Kupferkontakt (4 : 1) verheilt sich jedoch nicht wesentlich anders, als die oben beschriebenen Glaspulverkontakte. Es gab eine Höchstkontraktion von 32.3% und lieferte pro cbm Wassergas: 20.7g Methan, 48.6g Gasol, 15.8g Benzin und 20g Öl.

Mit anderen Glassorten, wie technisches Glas von der Ruhrglas-A. G., Karnap, optisches Glas von Schott u. Gen., Jena, Glaswolle, Kaliglas usw. wurden zum Teil dieselben Resultate wie mit gewöhnlichem Laboratoriumsglas erzielt. Manchmal waren sie aber auch schlechter, besonders mit einzelnen Sorten optischen Glases.

Eisen-Kupfer + Natriumaluminat. Wir gingen von Aluminiumhydroxyd aus, das durch Fällen einer Aluminiumnitratlösung mit Ammoniak und gründliches Auswaschen durch Zentrifugieren erhalten worden war. Die Aluminiumhydroxydpaste wurde dann mit verschiedenen Mengen reiner Natronlauge versetzt, wobei ein Teil in Lösung ging; dann wurde die Masse unter Umrühren zur Trockne gebracht, schwach geglüht und mit dem Eisen-Kuperoxyd

vermischt. Es wurden Aluminate hergestellt, die aus 1 Mol $\text{Al}(\text{OH})_3$, 1 Mol, $\frac{1}{3}$ Mol und $\frac{1}{15}$ Mol NaOH enthielten. Am besten eignete sich das mit $\frac{1}{3}$ Mol NaOH enthaltene Produkt. Von den Aluminaten kamen 10% vom Eisen-Kupferoxydgemisch zur Anwendung. Dieses enthielt die Metalle im Verhältnis 4 : 1. Außerdem wurde auch ein Versuch durchgeführt mit Aluminiumhydroxydzusatz ohne Alkali. Tafel 30 gibt einen Überblick über die Wirksamkeit der verschiedenen Kontakte, besonders was die Ausbeuten an Benzin und Öl betrifft. Die Schichtlänge betrug in allen Fällen 20cm, die Reaktionstemperatur 240° , die Strömungsgeschwindigkeit des Wassergases 4 l/Std.

Tafel 30.

Kontakt mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Zusatz	g pro cbm Wassergas			
	Methan	Gasol	Benzin	Öl
ohne NaOH	17.7	39.6	12.6	5.8*
1 Mol NaOH ¹⁾	6.3	40.6	11.2	15
$\frac{1}{3}$ Mol NaOH	14.8	47.9	14.1	26
$\frac{1}{15}$ Mol NaOH	15.4	44.9	11.8	11

¹⁾ Dieser Versuch wurde bei 230° ausgeführt.

Weitere Versuche haben wir dann hauptsächlich mit dem Kontakt, der auf 1 Mol Aluminiumhydroxyd $\frac{1}{3}$ Mol NaOH enthielt, durchgeführt. Es wurde gefunden, daß er auch schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen, als bisher zur Anwendung kamen, aktiv war. Bei 230° gab er lange Zeit farbloses Öl und die Wirksamkeit hielt dementsprechend sehr lange an, viel länger als bei Temperaturen von 250° . Der Kontakt gab während einer Betriebsperiode bei 230° folgende Ausbeuten (Tafel 31) an Kohlenwasserstoffen pro cbm Wassergas:

Tafel 31.

Betriebszeit in Tagen	5	10	11
Kontraktion %	31.4	32.2	33.2
Methan	7.1	10.0	11.3
Gasol	29.5	32.6	37.2
Benzin	15.1	17.4	18.8
Öl	33.0	32.0	22.0

Nach 18tägiger Betriebszeit war die Kontraktion bis auf 21.4% gesunken.

Wir haben auch den im großen hergestellten, verhältnismäßig wenig aktiven Eisen-Kupferkontakt durch Zusatz von $\text{Al}(\text{OH})_3 + \frac{1}{3} \text{NaOH}$ aktivieren können. Zuerst wurde 1% zugesetzt, wobei nur eine ganz geringfügige Aktivierung eintrat. Erst durch Zumischen von 10% Aluminat wurde der Kontakt aktiv. Innerhalb 96 Betriebsstunden stieg die Kontraktion allmählich bis auf 28% an. In diesem Stadium lieferte der Kontakt pro cbm Wassergas: 5.7g Methan, 23.3g Gasol, 12.2g Benzin und 14g Öl. Wenn auch keine so hohe Wirksamkeit erreicht wurde, wie bei manchen anderen Eisen-Kupferkontakten, die an und für sich schon sehr aktiv gewesen waren, so sieht man doch deutlich, daß der wenig wirksame Kagalysator wesentlich verbessert worden ist.

Ein Vergleich, der mit Natriumaluminat hergestellten Kontakte mit solchen die nur Aluminiumhydroxyd ohne Alkalizusatz enthielten, zeigte, daß letztere wenig aktiv waren und geringere Ausbeuten an Benzin und Öl gaben. Vor allem waren diese alkalifreien Kontakte nach der Regenerierung mit Luft schon nach einer Betriebsperiode nicht mehr mit Wassergas in Gang zu bringen. Ob eine Behandlung mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen wieder zu einer Aktivität geführt hätte, haben wir nicht geprüft. Vermutlich wirkt das Aluminiumhydroxyd, wie schon erwähnt, wegen seines amphoteren Charakters wie eine Säure. Von solchen Stoffen wissen wir, daß sie die Wirksamkeit des Kontaktes vernichten.

Weitere Versuche wurden mit Lithium- und mit Kaliumaluminat gemacht.

Eine an und für sich sehr aktive Mischung von Eisen und Kupfer (1 : 1) wurde mit 10% $\text{Al}(\text{OH})_3 + \frac{1}{3} \text{LiOH}$ versetzt. Bei 230° war nur geringer Umsatz zu beobachten. Eine Erhöhung der Temperatur auf 240° brachte dann eine Höchstkontraktion von 27%. Pro cbm Wassergas wurden erhalten: 12.4g Methan, 22.0g Gasol, 11.7g Benzin und 23.5g Öl. Ohne Zusatz gab der Kontakt eine Höchstkontraktion von 23.5% und lieferte nach 264 Stunden bei einer Kontraktion von 28.4%: 11.5g Methan, 34.7g Gasol, 14.5g Benzin und 21.0g Öl. Er bildete also auch schon ohne jeden Zusatz nicht gesteigert werden konnte. Die hohe Ölausbeute bei dem Kontakt ohne jeden Zusatz ist überraschend und vielleicht

darauf zurückzuführen, daß die verwendeten Nitrats durch geringe Mengen von Alkalisalzen verunreinigt waren. Wir stellten nämlich in diesem Falle das Kontaktmaterial aus Elektrolyteisen her, das wir in kleinen Portionen in Glasgefäßen in Salpetersäure lösten. Die Operation dauerte ziemlich lange und es ist nicht ausgeschlossen, daß dabei geringe Mengen Alkali aus dem Glas aufgenommen werden, so daß dadurch der Kontakt von vornherein aktiviert wird. Allergings haben wir diese Zusammenhänge erst im Laufe unserer Versuche erkannt und manche Unregelmäßigkeit in unseren Beobachtungen können dadurch erklärt werden. Weniger dürfte das bessere Verhalten des Kontaktes an der größeren Reinheit des Elektrolyteisens gelegen haben, denn auch dieses enthielt noch nachweisbare Mengen von Schwefel.

Eisen-Kupfer (4 : 1) + ½ % K_2CO_3 + 10% $Al(OH)_3$.

Zu einem Eisen-Kupferkontakt (4 : 1), der in größerem Maßstabe hergestellt worden war und nur geringe Wirksamkeit zeigte, wurden ½ % vom Gemisch der Oxyde an Kaliumcarbonat trocken zugemischt. Bereits nach 21 Stunden wurde bei 250° die Bildung von Paraffin beobachtet. Hierauf wurde der Kontakt auch noch mit 10% Aluminiumhydroxyd versetzt. Nun war auch nach 45 Stunden noch keine Paraffinbildung sichtbar. Erst nach 96 Stunden

Tafel 32.

(Fe—Cu) + K_2CO_3	Betriebs- stunden	Kontrak- tion %	g pro cbm Wassergas				Bemerk- ungen
			Methan	Gasol	Benzin	Öl + Paraffin	
Temperatur 250°							
ohne $Al(OH)_3$	71	28.4	11.8	30.5	10.3	22.0	viel Paraffin
mit $Al(OH)_3$	24	29.6	8.5	30.2	20.2	15.5	wenig Paraffin
mit $Al(OH)_3$	121	25.7	7.7	34.7	16.6	15.5	Paraffin -bildung stärker
Temperatur 240°							
ohne $Al(OH)_3$	100	26.5	6.4	32.6	15.4	15.6	viel Paraffin
mit $Al(OH)_3$	221.	26.3	19.4	25.6	24.9	21.0	noch farbloses paraffinhaltiges Öl
mit $Al(OH)_3$	435	20.3	2.2	35.0	12.5	16.0	

wurde das Auftreten von geringen Mengen Paraffin beobachtet. In Tafel 32 sind 2 Vergleichsversuche angeführt, die mit dem alkalisierten Eisen-Kupferkontakt ohne und mit Zusatz von Aluminiumhydroxyd durchgeführt wurden.

Ob die erst nach längerer Betriebszeit sichtbare Paraffinbildung durch eine anfängliche Adsorption des Paraffins an dem Kontakt insbesondere an dem Aluminiumhydroxyd verursacht wird, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden, immerhin aber wegen der großen Mengen Öl, die sich gebildet haben, unwahrscheinlich. Der Versuch, der bei einer Temperatur von 240° durchgeführt worden war, lieferte bis zur 300. Betriebsstunde farbloses paraffinhaltiges Öl. Erst von dieser Zeit ab nahmen die Reaktionsprodukte eine gelbe Farbe an, die sich nach weiterem Betrieb immer mehr vertiefte.

Eisen-Kobalt-Kupfer (im Gewichtsverhältnis 1 : 1 : 1) + 2% Kaliumcarbonat mit Stärke geformt. Der Kontakt war aktiv, zeigte jedoch nichts bemerkenswertes.

Eisen-Nickelkontakt + Glaspulver (Gesichtsverhältnis von Fe : Ni = 4 : 1 und 20 : 1). Der Kontakt wurde in beiden Fällen mit 10% Glaspulver gemischt. Der nickelreiche Kontakt gab bei 250° hohe Kontraktion (35.3%), die jedoch nach 28 Stunden auf 24% gesunken war. In diesem Stadium wurden pro cbm Wassergas erhalten: 32.7g Methan, 27.0g Gasol, 6.2g Benzin und nur wenig Öl.

Der nickelärmere Kontakt gab eine Höchstkonztraktion von 29% nach 44 Stunden und lieferte pro cbm Wassergas 20.5g Methan, 27.1g Gasol, 12.3g Benzin und 17g Öl.

Bemerkenswert bei diesen Versuchen ist, daß die Kontakte ohne vorherige Reduktion mit Wasserstoff mit Wassergas bei der Reaktions-temperatur aktiv wurden, was bei dem Nickelkatalysator ohne alkalische Zusätze nicht der Fall war (vgl. S. 351).

Eisen-Nickel-Kupfer (4 : 0.5 : 1) + 2% Kaliumcarbonat.

Der auf Seite 371 beschriebene Kontakt wurde nachträglich mit 2% Kaliumcarbonat in Form einer wässrigen Lösung imprägniert. Die Höchstkonztraktion betrug nach 17 Stunden 30%. Nach 47 Stunden gab der Katalysator bei 30.7% Kontraktion pro cbm Wassergas: 10.0g Methan, 35.8g Gasol, 10.2g Benzin und 10.0g Öl. Die Aktivität des nicht alkalisierten Kontaktes hielt länger an, als die des alkalisierten.

Eisen-Silber (4 : 1) + 0.25% Kaliumcarbonat. Der Seite 373 beschriebene Eisen-Silberkontakt in Pulverform wurde nachträglich mit einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat imprägniert. Nach 24 Stunden gab er bei 250° eine Höchstkontraktion von 33%, gegen 10% ohne Alkalizusatz. Bei einer Kontraktion von 25% wurden pro cbm Wassergas erhalten: 5.6g Methan, 17.7g Gasol, 6.3g Benzin und 14g Öl + Paraffin. Der Kontakt war also durch den Alkalizusatz sehr verbessert worden.

Einfluß des Alkalis auf eisenfreie, kupferhaltige Kobalt-Nickel- und Molybdänkontakte.

Bisher wurde die Aktivierung durch Alkalien bei Eisenkontakten verschiedener Zusammensetzung besprochen, da sich diese Erscheinung hier am deutlichsten ausprägt. Wir haben dann selbstverständlich auch die Beeinflussung von eisenfreien Kobalt- und Nickelkatalysatoren durch Alkali geprüft; dabei hat sich gezeigt, daß beim Eisen; es bildet sich vor allem weniger Paraffin.

Kobalt-Kupfer-Kaliumcarbonat. Kobalt-Kupfer (3 : 1) in Pulverform mit 0.3% Kaliumcarbonat in Form einer wässrigen Lösung imprägniert. Die Reaktionstemperatur betrug 270°¹⁾, die Höchstkontraktion etwa 50%. Die Kontraktion ging innerhalb 20 Stunden auf 16% zurück. Der Kontakt gab dann pro cbm Wassergas: 12.6g Methan, 19.0g Gasol, 3.2g Benzin und nur sehr wenig Öl und Paraffin.

Kobalt-Kupfer (9 : 1) + 0.5% Kaliumcarbonat. Kontakt in Pulverform mit einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat imprägniert. Kontraktion nach 18 Stunden bei 220° 52%, nach 68 Stunden 18%. Der Kontakt, der anfänglich hohe Aktivität zeigte, verlor im Gegensatz zu sonstigen Kobaltkontakten rasch seine Aktivität. Ob dies auf die Alkalisierung zurückzuführen ist, läßt sich ohne weiteres nicht entscheiden. Die Paraffinbildung machte sich bei diesem Kontakt erst nach 68 Stunden bemerkbar, im Gegensatz zu den alkalisierten Eisen-Kupferkontakten, die schon in den ersten 24 Stunden Paraffin gaben.

Kobalt-Kupfer + Glaspulver. Zu einem pulverförmigen Kobalt-Kupferkontakt (9 : 1) wurden 10% Glaspulver gemischt. Die Temperatur betrug zuerst 270°, wurde dann auf 250° gesenkt.

¹⁾ Wir arbeiteten damals noch verhältnismäßig hohen Temperaturen.

Der Kontakt war durch längere Zeit in Betrieb und wurde des öftern mit Luft regeneriert. Die in den einzelnen Betriebsperioden erzielten Ergebnisse finden sich in Tafel 33.

Tafel 33.

Betriebs- periode	Dauer on Stdn.	Temp. °C	Kontraktion		CO ₂ im Reak- tionsgas	g pro cbm Wassergas			
			%	nach Stdn.		Methan	Gasol	Benzin	Öl
1	115 ³ / ₄	270	55.2	18	51.5	104.2	34.8	0.6	kein Öl
		250	49.7	46	41.4	73.6	45.3	23.6	11
		250	43.2	21	50.2	57.4	49.3	21.6	5.4
2	227	250	35.7	63	32.7	58.0	36.4	17.9	14.2
		250	27.2	111	25.8	52.6	39.4	6.8	4.5
		250	31.3	203	27.0	56.8	42.3	1.4	
3	95	240	43	22 ½	29	29.4	39.0	14.5	18.8
4	71	230	32.8	23	21.8	13.8	42.3	12.2	18.9

Bei 270° ist die Benzin- und Ölausbeute sehr gering. Erst beim Senken der Temperatur auf 250° tritt die Bildung der flüssigen Kohlenwasserstoffe mehr hervor und die Methanildung geht zurück. Während einer Betriebsperiode geht die Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen immer mehr zurück, setzt jedoch nach der Regeneration mit Luft von neuem ein. Je niedriger die Reaktionstemperatur liegt, in desto größerem Umfange werden höhere Kohlenwasserstoffe gebildet und die Methanbildung tritt immer mehr zurück. Dies zeigt sich deutlich bei dem Versuch bei 320°, bei dem nur etwa der 8. Teil an Methan entstand, als bei eine günstige Wirkung zu haben, zu mindestens was die Regenerierfähigkeit der Kontakte anbelangt, die ohne Glaspulverzusatz nicht so gut war.

Kobalt-Kupfer (9 : 1) + 2 ½ % Galspulver. Der Kontakt wurde bei 220° mit Wassergas betrieben und gab dann folgende Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen (Tafel 34).

Kobalt-Kupfer (9 : 1) + 10% [Al(OH)₃ + ¹/₃ NaOH]. Die Reaktionstemperatur betrug hier 230°. Die Kontraktion war nach 27 Stunden 55% und nach 28 Stunden 40%. In diesem Stadium gab der Kontakt pro cbm Wassergas 26.7g Metha, 39.9g Gasol, 15.5g Benzin und 23.6g Öl. Nach 110 Stunden war die Kon-

traktion auf 23.5% gesunken. Nach der Regeneration mit Luft wurde der Kontakte bei 200° betrieben und gab als Höckstkontraktion 18.2%.

Tafel 34.

Betriebs- stunden	Kontrak- tion %	CO ₂ im Reak- tionsgas %	g pro cbm Wassergas			
			Methan	Gasol	Benzin	Öl
23	55.0	24.3	25.2	25.1	22.9	8
140	29.0	7.0	8.8	29.0	16.7	5.5

Kobalt-Kupfer (9 : 1) + 10% Calciumcarbonat. Das Calciumcarbonat wurde trocken zugemischt. Höckstkontraktion bei 270° nach 5 ½ Stunden 51%. Nach 23 Stunden 31.4% Kontraktion; pro cbm Wassergas wurden dann erhalten: 43.3g Methan, 33.2g Gasol, 8.1g Benzin und 8g Öl. Der Zusatz von Calciumcarbonat erwies sich als ungünstiger als der von Magnesiumcarbonat.

Nickel- +Kaliumcarbonat. Nickel auf Stuttgarter Masse wurde nachträglich mit 5% Kaliumcarbonat (bezogen auf das Metallgewicht) imprägniert. Bei 250° ohne Reduktion mit Wasserstoff mit Wassergas betrieben, gab der Kontakt 4.5% Kontraktion; Öl- und Benzinbildung war nicht zu bemerken. Hierauf wurde der Kontakt bei 350° mit Wasserstoff reduziert; er gab dann mit Wassergas bei 250° 1.5% Kontraktion. Der alkalisierte Nickelkontakt war also nicht wirksam.

An dieser Stelle soll auch ein Versuch mit einem alkalisierten Molybdän-Kupferkontakt erwähnt werden.

Molybdän-Kupfer (1 : 1) + 0.2% Kaliumcarbonat. Ein Vergleich mit dem nicht alkalisierten Molybdän-Kupferkontakt (S. 372) zeigt, daß durch das Alkali keine sichtliche Änderung sowohl in der Aktivität als auch in der Art der entstandenen Produkte

Tafel 35.

Temp °C	Strömungs- geschwindig- keit l/Stde.	Kontrak- tion %	Zusammensetzung des Reaktions- gases in Volum-Prozenten					
			CO ₂	s.K.W.	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	n
350	4	12.4	14.2	----	30.3	40.9	9.4	1.18
400	4	23.2	19.2	0.2	25.4	39.1	11.6	1.14

eingetreten ist. Er wurde ohne Reduktion mit Wassergas bei 250° in Betrieb genommen. Bei dieser Temperatur war keine Reaktion zu bemerken. Bei 300° wurden 2.9% Kontraktion gemessen. Bei höheren Temperatur verhielt sich dann der Kontakt nach Tafel 35.

Eine wesentliche Änderung im Reaktionsverlauf ist durch den Zusatz des Alkalis nicht eingetreten.

Einfluß des Ammoniaks.

Die Aktivierung eines an und für sich wenig wirksamen Kontaktes kann auch durch Ammoniak erfolgen. Am besten zeigt sich dessen Einfluß bei dem schon öfter erwähnten, im größeren Maßstabe hergestellten Einen-Kupfer-(4 : 1) Pulverkontakt (vgl. S. 375). Der Kontakt kam in einer Schichtlänge von 30cm zur Anwendung, bei einer Temperatur von 250°. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 4 q/Std. Das Wassergas wurde durch Kalilauge von Kohlensäure befreit und ging vor Eintritt in das Kontraktrohr durch eine Waschflasche mit konzentriertem Ammoniak. Schon nach 2 Stunden wurde eine Kontraktion von 34% gemessen. Wir setzten den Versuch dann durch 17 Stunden unter gleichen Bedingungen fort, wobei die Kontraktion konstant blieb; die Ölbildung war sehr schwach. Es bildeten sich große Mengen von Ammoniumcarbonat. Hierauf wurde der Kontakt mit ammoniak freiem Wassergas betrieben. Die Kontraktion betrug anfangs 28.6% (Kohlensäuregehalt des Reaktionsgases 22.8%) und fiel nach weiteren 23 Stunden auf 10.9%, einen Wert, den auch der nicht mit Ammoniak behandelte Kontakt gegeben hatte. Nach erneuter Behandlung mit ammoniakhaltigem Wassergas durch 17 Stunden war sie auf 18.3% gesunken. In der nächsten Periode wurde nach der Aktivierung mit Ammoniak in der oben beschriebenen Weise mit reinem Wassergas eine Kontraktion von 30% gemessen und es wurden pro cbm Wassergas 20.0g Methan, 38.3g Gasol, 15.3g Benzin und wenig Öl erhalten. Es ist also ganz unzweifelhaft durch das Ammoniak eine vorübergehende Aktivierung des Kontaktes erreicht worden.

Wir haben dann die Aktivierung mit Ammoniak bei demselben Kontakt noch öfter wiederholt — dabei muß bemerkt werden, daß dieser bisher keinerlei Regenerierung durch Luft erfahren hatte — und konnten immer eine Aktivierung erreichen, die jedoch von

Periode zu Periode schwächer wurde. In der 5. Periode wurde nur noch eine Höchstkontraktion von 21.3% beobachtet und in der 6. war sie nur noch 12.1%.

Wir haben dann den Kontakt in der üblichen Weise mit Luft regeneriert und ihn zuerst mit reinem Wassergas in Betrieb genommen. Nach 17 Stunden war nur eine Kontraktion von 3.6% zu beobachten. Die Aktivierung mit Ammoniak gab aber dann eine Kontraktion von 30.2% und pro cbm Wassergas wurden erhalten: 9.6g Methan, 47.4g Gasol und 16.9g Benzin. Die Ölbildung war auch wieder gering. Also bezüglich der Regenerierbarkeit verhielt sich der Kontakt so wie ein normal betriebener Eisen-Kupferkontakt. Der Kontakt läßt sich nur dann mit Ammoniak regenerieren, wenn sein Inaktivwerden nicht durch die längere Betriebsdauer verursacht worden ist. So ließ sich z. B. Ein anderer Eisen-Kupferkontakt von guter Wirksamkeit durch bloße Behandlung mit Ammoniak nicht wieder aktivieren.

Ein sehr aktiver Eisen-Kupferkontakt (4 : 1) auf Stuttgarter Masse, welcher eine Höchstkontraktion von 33% gegeben hatte, kam durch Aktivieren mit Ammoniak in der geschilderten Weise auf noch größere Aktivität. Die Höchstkontraktion betrug dann 42.3%. Die größere Wirksamkeit war jedoch auch nur vorübergehend. Pro cbm Wassergas wurden bei der hohen Kontraktion erhalten: 13.5g Methan, 52.1g Gasol, 21.8g Benzin und wenig Öl. Die Aktivierung mit Ammoniak scheint also in erster Linie eine Vermehrung der Gasolbildung herbeizuführen.

Zu dem in größerem Maßstabe hergestellten Eisen-Kupferkontakt wurde zwecks Neutralisation von evtl. Vorhandenem Aklaki 0.1% Fluorwasserstoffsäure in Form einer wässrigen Lösung hinzugefügt und der Kontakt dann in der oben beschriebenen Weise mit Ammoniak aktiviert (vgl. S. 402). Es wurde eine Höchstkontraktion von 37.3% beobachtet und pro cbm Wassergas wurden gebildet: 14.4g Methan, 61.5g Gasol, 10.1g Benzin und sehr wenig Öl.

Ein Versuch, diesen Kontakt durch weniger Ammoniak wirksam zu machen — das Wassergas ging durch eine Lösung von 1 Teil konzentriertem Ammoniak und 9 Teilen Wasser — führte nur zu wesentlich geringerer Aktivierung.

Beim anderen Versuche mit einem Eisen-Kupferkontakt, der mit Wassergas durchgeführt worden war, das bis zu 1.5 Volumprozent Ammoniak enthielt, war nichts auffälliges zu bemerken, nur die Ölbildung nahm auch hier ab.

Zusatz von Halogenverbindungen.

In der Literatur wird oft erwähnt, daß Halogenverbindungen, insbesondere Chlor, die katalytische Wirkung des feinverteilten Nickels sehr ungünstig beeinflussen¹⁾, was beispielsweise dann in Frage kommt, wenn dieses aus Nickelchlorid hergestellt wird. Nachdem wir nun gesehen hatten, daß Stoffe, die als sehr gefährlich für gewisse Katalysatoren gelten, z.B. Arsen, sie in Form verschiedener Verbindungen als ganz unschädlich erwiesen, lag uns daran, zu sehen, ob nicht auch die Halogene in gewissen Verbindungsformen ohne Schaden vorhanden sein könnten.

Zusatz von Fluorverbindungen.

Zu einem Pulverkontakt, bestehend aus Eisen-Kupfer (4 : 1), in der üblichen Weise hergestellt, wurde ½% Kaliumfluorid trocken zugemischt. Bei einer Schichtlänge von 30 cm wurde dieser Katalysator wie üblich bei 250° mit Wassergas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 ¹/Std. betrieben. Nach 24 Stunden ergab er eine Höchstkontraktion von 31 %. Eine zu dieser Zeit durchgeführte Kondensationsanalyse ergab pro cbm angewandtes Wassergas die Bildung von 5g Methan, 30.1g Gasol, 11.7g Benzin; ferner wurden 28.7g Öl und Paraffin pro cbm Wassergas gebildet. Nach 41 Stunden nach welcher Zeit noch die volle Wirksamkeit des Kontaktes vorhanden war, wurde dieser oxydiert und dann wieder in Betrieb genommen mit Luft wieder seine Aktivität bekommt. Dies war der Fall und auch nach 4 maligem Regenerieren konnte kein wesentliches Nachlassen der Wirksamkeit beobachtet werden. In der zweiten Betriebsperiode gab der Kontakt nach 48stündiger Betriebsdauer: 3.1g Methan, 22.4g Gasol, 13.3g Benzin und 18.3g Öl. Im übrigen verhielt er sich wie ein Kontakt, der mit Kaliumcarbonat versetzt war, d. H. Er bildete sehr viel festes Paraffin.

Zwei weitere Versuche, für die Kontakte in gleicher Weise frisch hergestellt worden waren, ergaben dieselben Resultate.

Ein analoger mit Natriumfluorid hergestellter Kontakt war nicht so wirksam. Er erreichte nur eine Höchstkontraktion von 4.9%. Zu bemerken ist, daß wir die mit Kaliumfluorid und

¹⁾ Sabatier, Die Katalyse, Leipzig 1927, S. 104.

Natriumfluorid versetzten Kontakte aus einem Eisen-Kupferkontakt her- gestellt haben, der an und für sich sehr wenig aktiv war. Er war im großen Maßstabe in einer Drehtrommel nach Franz Fischer und Gluud erhalten worden und gab für sich eine Höchstkontraktion von 9%.

Wir haben später die Prüfung von Fluoridkontakten wieder aufgenommen und einen unter gleichen Bedingungen hergestellten Kalium- und Natriumfluoridkontakt miteinander verglichen. Während mit dem ersteren bei einer Schichtlänge von 5 cm eine Höchstkontraktion von 27% erreicht wurde, ergab der Natriumfluoridkontakt nur 10.8%. Es ist somit sichergestellt, daß sich Natriumfluoridkontakte nicht so günstig verhalten, wie solche mit Kaliumfluorid. Dies ist aber auch bei den Natrium- und Kaliumcarbonatkontakten der Fall. Auf die besonderen Verhältnisse beim Natrium werden wir noch an anderer Stelle eingehen.

Kaliumborfluorid. Zu einem Eisen-Kupferkontakt (4:1) in Pulverform wurden 10% Kaliumborfluorid trocken zugemischt. Unter den üblichen Bedingungen ergab der Kontakt nach 51 Stunden auf 7.4% heruntergesunken war. Der Kontakt war also wenig aktiv und es hat den Anschein, als ob das Kaliumborfluorid nicht günstig wirkt.

Borfluorwasserstoffsäure. Eine Eisen-Kupferkontakt (4 : 1) in Pulverform, der mit einer Lösung von Borfluorwasserstoffsäure imprägniert worden war, erwies sich als völlig inaktiv. In freier Form schädigt somit die Borfluorwasserstoffsäure den Katalysator, die Bindung an Alkali vermindert, zwar diese Schädigung, hebt sie jedoch nicht vollständig auf.

Aluminiumfluorid. Ein Zusatz von ½% Aluminiumfluorid zu den oben erwähnten, wenig aktiven Katalysatoren, führt nur zu einer Kontraktion von 2.8%, führt also keine Verbesserung, sondern eine wesentliche Verschlechterung der katalytischen Wirksamkeit herbei.

Kaliumfluorid + Aluminiumfluorid. Zu dem gleichen Kontakt wurden 10% Aluminiumfluorid und ½% Kaliumfluorid trocken zugemischt. Auch hier ergab sich nur eine Höchstkontraktion von 2.2%. Man kann also sagen, daß Fluorid in Form von Aluminiumfluorid schädlich wirkt und daß diese schädliche Wirkung auch durch den Kaliumfluoridzusatz nicht aufgehoben wird. Wie sich ein KAIF_4 -Zusatz gestalten würde, ist damit natürlich nicht ohne weiteres vorauszusehen. Wahrscheinlich wird er sich wie ein K_2CO_3 -Kontakt verhalten.

Zusatz von Chlorverbindungen.

Kaliumchlorid. Durch einen Zusatz von $\frac{1}{2}\%$ Kaliumchlorid zu dem im großen Maßstabe hergestellten, wenig wirksamen Eisen-Kupferkontakt ließ sich dieser nicht aktivieren, andererseits konnte aber auch keine schädigende Wirkung beobachtet werden.

Zu einem an und für sich aktiven Kontakt aus Eisen-Kupfer (4:1) in Pulverform, mit Kaliumcarbonat imprägniert, der eine Höchstkontraktion von 27.5% ergeben hatte, wurde nach der Oxydation $\frac{1}{2}\%$ Kaliumchlorid zugemischt. Der Kontakt gab dann eine Höchstkontraktion von 30%. Man kann also sagen, daß Kaliumchloridzusatz zu einem aktiven Kontakt diesen nicht schädigt, daß er aber, wie der erste Versuch zeigt, im Gegensatz zu dem Kaliumfluorid keine aktivierende Wirkung besitzt.

Bariumchlorid. Ein normaler Eisen-Kupferkontakt (4:1) auf Stuttgarter Masse, der gute Wirksamkeit zeigte, wurde nachträglich mit $\frac{1}{2}\%$ Bariumchlorid (auf die Oxyde bezogen) in Form einer wässrigen Lösung imprägniert. Der Kontakt war völlig inaktiv.

Chlorwasserstoff. Ein Eisen-Kupfer- (4:1) Pulverkontakt, der an und für sich eine Kontraktion von 30.3% bewirkte, wurde mit 0.1% Chlorwasserstoff (in Form von verdünnter Salzsäure) imprägniert. Er zeigte dann nur noch eine Höchstkontraktion von 10.8%. Hierauf wurde er mit etwas mehr als der der zugesetzten Salzsäure äquivalenten Menge Kaliumcarbonat (0.25%) imprägniert und gab dann wieder eine Kontraktion von 32.4%.

Über die Wirkung der Chlorverbindungen kann man also folgendes sagen. Während Chlor in Form von Kaliumchlorid mehr oder weniger unschädlich ist, setzt dagegen an Eisen gebundenes Chlor die Wirksamkeit des Katalysators beträchtlich herab, bzw. Vernichtet sie völlig. Dementsprechend gelingt es, einen ohne besondere Aktivierung normal wirkenden Eisen-Kupferkontakt durch die Behandlung mit Salzsäure wenig aktiv zu machen. Umgekehrt ist es möglich, auf diese Weise inaktiv gemachte Kontakte durch Zugabe von Kaliumcarbonatlösungen wieder zu aktivieren. Bei dieser Aktivierung setzt sich offenbar an der Oberfläche gebildetes Ferrochlorid mit dem Carbonat um und in dem Augenblick, wo das Chlor an Alkali gebunden wird, hört seine schädigende Wirkung auf. Ein Überschuß an Alkali wirkt dann gleichzeitig als Aktivator. Über die Wirkung des Bariumchlorides dann man nur sagen, daß das Barium anscheinend nicht mehr die Fähigkeit besitzt, die schädigende Wirkung des Chlors zu kompensieren.

Zusatz von Jodverbindungen.

Die schon öfters benutzte Kontaktmasse, bestehend aus Eisen und Kupfer (4:1) in Pulverform, wurde mit 0.5% Jodpentoxyd in Form einer wässerigen Lösung imprägniert. Der Kontakt war völlig unwirksam. Auch hier scheint also das nicht an Alkali gebundene Jod schädlich zu wirken.

Tatsächlich verhielt sich ein Eisen-Kupferkontakt (4:1) auf Stuttgarter Masse, mit $\frac{1}{2}$ % Kaliumjodid (vom Gewicht der Oxyde) nachträglich imprägniert, so wie ein alkalischer Eisen-Kupferkontakt. Nach 40 Stunden zeigte er bei 250° eine Kontraktion von 23.3%. Der Versuch wurde dann nicht weiter fortgesetzt.

9. Kontaktgifte.

Während von den vorangegangenen Abschnitten sich sagen läßt, daß sie sich mit dem Aufsuchen günstiger Metalle oder günstiger Zusätze und Aktivierungsmittel befassen, haben wir natürlich auch untersucht, welche Zusätze sich evtl. Durch besondere Giftigkeit auszeichnen. In Betracht kamen hier in erster Linie: Schwefel-, Silicium-, Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Wismut- und Borverbindungen.

Schwefelverbindungen. Daß der Schwefel ein Hauptfeind aller für die Hydrierung zu verwendenden Katalysatoren ist, ist bekannt. Aber es ist immerhin von Interesse, zu sehen, in welcher Form er vergiftend wirkt. Sind dem Gase beispielsweise Schwefelwasserstoff oder organisch gebundener Schwefel beigemischt, so geht der Schwefel auf das Katalysatormetall, also Eisen, Kobalt oder Nickel, über, überzieht offenbar hauchartig die Oberfläche mit Sulfid, wobei die aktiven Stellen des Kontaktes sicherlich in erster Linie angegriffen werden und wodurch die katalytische Fähigkeit entweder gelähmt wird oder ganz erlischt. Auf alle Fälle setzt sich das Gas mit dem katalysatormetall in irgendein Gleichgewicht. Wird über einen wirksamen Eisen-Kupferkontakt Wassergas geleitet, aus dem zwar der Schwefelwasserstoff, aber nicht die organischen Schwefelverbindungen beseitigt waren, so verliert der Kontakt fast sofort einen Teil seiner Wirksamkeit, bekommt sie aber durch gereinigtes Wassergas teilweise wieder. Verwandt wurden 40g eines aktiven Kontaktes aus Eisen-Kupfer (1:1) mit 10% Magnesiumcarbonat bei 270°. Während der Kontakt zunächst mit ganz schwefelfreiem Gas betrieben, bei 4 Liter Strömungsgeschwindigkeit pro Stunde, eine Kontraktion von 22% hatte, sank diese beim Umstellen auf organisch gebundene Schwefel enthaltendes Gas

fast plötzlich auf 11%; außerdem traten Nebel im Reaktionsgas auf. Wurde dann gleich wieder auf gereinigtes Gas umgestellt, so verschwanden die Nebel und die alte Kontraktion stellte sich wieder ein. Wurde jedoch das Arbeiten mit ungereinigtem Gas mehrere Stunden fortgesetzt und dann erst auf gereinigtes Gas umgestellt, dann verschwanden zwar die Nebel wieder, die Kontraktion erreichte jedoch nicht mehr die alte Höhe und der Kontakt hatte auch die Fähigkeit der Ölbildung verloren.

Aber nicht nur durch das Gas kann Schwefel in den Kontakt gelangen, das verwendete Metall selbst kann unter Umständen nicht frei von Schwefel sein. Außerdem kann die Gefäßwand, bei den laboratoriumsversuchen das Glasrohr, Schwefel enthalten. Was das Kontaktmetall angeht, so haben wir festgestellt, daß die meisten käuflichen Salze der Schwermetalle, insbesondere von Kobalt, Nickel und Eisen, selbst wenn sie als chemisch rein bezeichnet werden, geringe Mengen von Schwefelverbindungen enthalten, die am leichtesten dadurch nachzuweisen sind, daß man z. B. Die Nitrate schmilzt, glüht und die hinterbleibenden Oxyde in schwefelfreiem Wasserstoffstrom reduziert. Löst man dann das Metall in Salzsäure, so kann man mit Bleipapier, insbesonderer mit alkalischem, auch die geringsten Spuren von Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff nachweisen, während es unmöglich ist, derartige Spuren, falls sie z. B. Als Sulfat vorhanden sind, als Bariumsulfat zu erkennen. Auch die käuflichen Metalle sind in den meisten Fällen schwefelhaltig; selbst in den elektrolytisch hergestellten kann noch etwas Schwefel nachgewiesen werden.

Wir haben anfangs geglaubt, eine Steigerung der Wirksamkeit unserer Kontakte erreichen zu können, wenn wir diese erwähnten Spuren von Schwefel aus den Salzen bzw. Den gekauften metallen vor Herstellung des Kontaktes beseitigen würden. In einem gewissen Maße mag dies der Fall sein, doch hat es naturgemäß keinen Zweck, die Reinheit der Katalysatoren weiter zu treiben, als der Reinheit des verwendeten Gases entspricht¹⁾, und so haben wir

¹⁾ Da man beim Auflösen der Metalle in Salpetersäure die etwaigen Spuren von metallsulfid in metallnitrat und Schwefelsäure umwandel, diese geringe Schwefelsäuremenge aber neben den großen Nitratmengen nur schwierig als Bariumsulfat ausfällen kann, so haben wir den Versuch gemacht, das Metall in Salzsäure aufzulösen, weil bei dieser Gelegenheit der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff fortgeht. Die erhaltenen Chloridewollten wir dann in Nitrate umwandeln. Das gelingt auch. Da wir aber damit keine besonderen Vorteile erzielten, so haben wir die umständliche Darstellungsweise nicht weiter betrieben.

gefunden, daß die Herstellung aus den reinen käuflichen Nitraten, bzw. Aus den reinen metallischen durch Auflösen in Salpetersäure Kontakte ergibt, die für die praktischen Verhältnisse ausreichen. Wir haben sogar gelegentlich gefunden, daß von 2 Eisen-Kupferkontakten der eine, der unter den sorgfältigsten Bedingungen aus Elektrolytmetall hergestellt worden war, sich weniger günstig verhielt, als ein anderer, der offensichtlich etwas schwefelhaltig war. Man sieht daraus, daß es offenbar noch andere Faktoren gibt, welche die Aktivität der Kontakt stärker beeinflussen, als ihrer Reinheit allein. So kann beispielsweise der schwefelhaltige Kontakt etwas Alkaliverbindungen enthalten haben, die dann, wie wir an anderer Stelle gezeigt haben, stark aktivierend wirken, oder der schwefelfreie Kontakt kann beim Eindampfen und Verglühen der Nitrate eine etwas ungünstigere Oberfläche erhalten haben.

Um zu sehen, ob Schwefel in jeder Verbindungsform so schädigend wirkt wie Schwefelwasserstoff, haben wir einen Eisen-Kupferkontakt mit Kaliumsulfat in verschiedenen Konzentrationen, mit Natriumsulfat und schließlich sogar mit Schwefelnatrium imprägniert. Es wurden dabei folgende Ergebnisse erzielt:

Ein Eisen-Kupferkontakt (Eisen-Kupfer – 4:1), auf Stuttgarter Masse als Träger, wurde in der üblichen Weise hergestellt und nachher mit ½% Kaliumsulfat, bezogen auf das Oxydgemisch, durch Tränken mit der wässrigen Lösung imprägniert. Schichtlänge 30cm, Strömungsgeschwindigkeit des Wassergases 4 Liter pro Stunde. Bei 250° mit Wassergas direkt in Betrieb genommen, gab der Katalysator nach 24 Stunden 24.7% Kontraktion und erreichte nach 70 Stunden eine Höchstkontraktion von 28.2%. Das Reaktionsgas enthielt 25% Kohlensäure. Der Kontakt verhielt sich wie ein mit Kaliumcarbonat imprägnierter Eisen-Kupferkontakt, d. h. er lieferte sehr viel festes Paraffin. Nach 100 Stunden wurde er oxydiert, obwohl er noch eine Kontraktion von 23.8% lieferte. Als er wieder mit Wassergas unter gleichen Reaktionsbedingungen in Betrieb genommen wurde, gab er nach 16 Stunden nur eine Kontraktion von 13%, die aber bald auf 9% fiel. Eine nochmalige Regeneration durch Oxydation mit Luft ergab im Laufe von 4 Tagen ein ganz langsames Ansteigen der Kontraktion bis 17.2%, dann trat wieder ein rascher Abfall ein.

Ein ganz analoger Eisen-Kupferkontakt, der jedoch mit 2% Kaliumsulfat versetzt war, ergab nach 43 Stunden eine Höchstkontraktion von 16.8%.

Ein Eisen-Kupferkontakt mit 2% Natriumsulfat, in gleicher Weise wie die soeben erwähnten Kontakte hergestellt und unter den üblichen Bedingungen geprüft, gab nach 21 Stunden 16% Kontraktion. Aus inneren Gründen mußte dann eine Unterbrechung des Versuches eintreten. Nach Wiederinbetriebnahme gab der Kontakt anfänglich etwa dieselbe Kontraktion wie vor Unterbrechung

die Versuches, sie fiel jedoch rasch ab und nach der Regenerierung mit Luft war der Kontakt so gut wie inaktiv (Höchstkontraktion 3.6%).

Ein Eisen-Kupferkontakt mit 0.5% Natriumsulfid, in analoger Weise wie die vorstehenden Kontakt hergestellt, gab nach 22 Stunden eine Höchstkontraktion von 14.7%. Es bildete sich etwas Öl und Paraggin. Die Kontraktion fiel dann aber rasch ab und betrug nach 46 Stunden nurmehr 7%. Nach der Oxydation mit Luft erreichte der Katalysator nach 15 Stunden nur eine Höchstkontraktion von 9% und nach nochmaligem Regenerieren war er so gut wie inaktiv (Kontraktion nach 48 Stunden 1.5%).

Aus den eben angeführten Versuchen ist zu ersehen, daß die Zusätze von Alkalisulfat und selbst von natriumsulfid anfänglich gar keine schädigende Wirkung ausüben. Der Unterschied in der Aktivität der Kalium- und der Natriumkontakte war derselbe, wie er oft bei Zusatz von Kalium- und Natriumcarbonat zu beobachten ist, liegt, also nicht in der Anwendung von Schwefelverbindungen begründet. Erst nach der Regenerierung der Kontakte mit Luft machte sich eine Verschlechterung in der Aktivität bemerkbar. Nach diesen Versuchen sieht es also so aus, als ob der Schwefel den Kontakten solange nicht schädlich ist, als er durch seine Bindung an starkes Alkali festgehalten wird und verhindert wird, in flüchtige Schwefelverbindungen überzugehen, welche dann die aktive Oberfläche des eigentlichen Katalysatormetall vergiften; nur die sogenannte aktive Oberfläche des Katalysators ist im allgemeinen katalytisch wirksam, die Hauptmenge des Katalysators ist wohl meist nur von geringer Aktivität.

Die Beobachtungen, die wir bei den mit Schwefelverbindungen versetzten Katalysatoren gemacht haben, stehen sicherlich in einem gewissen Zusammenhang mit denen, die im vorigen Kapitel über die alkalische Aktivierung gemacht worden sind. Es ist denkbar, daß die Aktivierung durch Alkali, jedenfalls zum Teil, darin besteht, daß dieses etwa aus dem Kontakt oder aus dem Gas sich bildenden Schwefelwasserstoff wegfängt, und so die Erzeugung eines Sulfidschleiers über die aktiven Teile des Katalysators verhindert.

Silicium. Neben den Schwefelverbindungen sind nach der Literatur¹⁾ im rohen Wassergas und ähnlichen Gasarten auch andere flüchtige Verbindungen, z. B. Siliciumwasserstoff und Chlorsilicium vorhanden. Wenn auch anscheinend noch niemand den Siliciumwasserstoff aus dem Gas isoliert hat, so wird doch auf seine intermediäre Bildung geschlossen, dadurch, daß aus dem Gase sich oft große Mengen eines feinen, reinweißen Pulvers ausscheiden, das

¹⁾ Strache, Gasbeleuchtung und Gasindustrie, Braunschweig 1913, S. 816.

meist als kieselensäure bezeichnet wird, nach einer Analyse von Jahoda¹⁾, jedoch nur etwa zur Hälfte aus SiO_2 besteht, während die andere Hälfte die verschiedensten Metalloxyde neben anderen Verbindungen ausmachen.

Es schien uns wichtig, festzustellen, ob feinverteilte Kieselsäure auf unseren Kontakt günstig oder schädlich einwirkt. Um der Kieselsäure eine möglichst große Oberfläche zu geben, haben wir uns ein Gemisch von Eisen-Kupfer-Silicat (1:1) in der Weise hergestellt, daß eine Lösung von Eisen- und Kupfernitrat mit Wasserglas gefällt und hierauf das Eisen-Kupfersilicat sorgfältig ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen hatte es, abgesehen von der Farbe, das Aussehen des bekannten Silica-Gels. Der Kontakt, ohne vorherige Reduktion mit Wassergas, in den Temperaturgrenzen von 250 bis 400° betrieben, erwies sich als völlig inaktiv. Ebenso verhielten sich auch von anderer Seite stammende eisen- und kobalt-haltige Silica-Gele. Um eine eigentliche Vergiftung der Kontaktmetalle, Eisen oder Kobalt, dürfte es sich dabei wohl nicht handeln, wohl aber sieht es so aus, als ob die Oxyde in Form der Silicate nicht bei den für die Benzinsynthese erforderlichen Temperaturen reduziert werden können. Besser verhielt sich die Kieselsäure, wenn nicht Eisen-Kupfersilicate zur Verwendung kamen, sondern wenn man Silica-Gel einem fertigen Kontakt, bestehend aus Eisen-Kupfer (im Verhältnis 4:1), zumischte. Ein solcher Kontakt, der 2.5% von der Oxydmenge an Silica-Gel enthielt und vorher durch 30 Stunden mit Wasserstoff bei 350° reduziert worden war, gab bei einer Schichtlänge von 30cm und einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. bei 270° eine Höchstkontraktion von 44%, und zwar wurde diese nach 5 Stunden beobachtet; jedoch schon nach 24 Stunden war die Kontraktion auf 15% gesunken. Ein Kontakt, der kein Silica-Gel enthält, würde eine viel längere Zeit (mehrere Tage) aktiv geblieben sein. Hier scheint also die zugemischte Kieselsäure anfänglich nicht zu stören. Allmählich tritt aber anscheinend auch bei diesem Katalysator ein Unwirksamwerden durch Silicatbildung ein.

In dieses Kapitel gehört wohl auch die Beobachtung, daß Kontakt, die auf kieselensäurehaltige Trägersubstanz aufgebracht sind, nach oftmaligem Regenerieren mit Luft allmählich ihre Wirksamkeit verringern, auch in dem Fall, wo keine direkte Vergiftung durch Schwefel angenommen werden kann. Auch hier kann es sich

¹⁾ Journal für Gasbeleuchtung, 1899, S. 378.

um eine Silicat bildung mit dem Katalysatormetall handeln. Einen Beweis dafür haben wir allerdings noch nicht.

Eisen-Kupfer (4:1) + $\frac{1}{2}\%$ K_2SiF_6 . Der Kontakt war durch trocknes Zumischen von Kalium-Silicofluorid zu einem Eisen-Kupferkontakt hergestellt worden. Er verhielt sich wie ein mit Kaliumcarbonat imprägnierter Kontakt. Die Höchstkontraktion betrug bei 250° 28%, die Öl- und Paraffinbildung 10g pro cbm Wassergas.

Phosphor. Phosphorverbindungen haben wir in Form von Phosphaten dem Kontakt zugesetzt.

Eisen-Kupfer (4:1) + 0.5% K_2HPO_4 . Die Nitate wurden mit sekundärem Kaliumphosphat gemeinsam verschmolzen und geglüht. Eine Kontaktmenge von 4g, in einer Schichtlänge von 5cm angewandt, gab bei 250° mit Wassergas von 4 Liter Strömungsgeschwindigkeit nach 7 Stunden eine Höchstkontraktion von 25.7%. Pro cbm Wassergas wurden 7.5g Öl gebildet. Der Kontakt ließ sich durch Regenerieren mit Luft wieder auf seine alte Wirksamkeit bringen. Ein unter denselben Bedingungen betriebener Eisen-Kupferkontakt ohne Phosphatzusatz, gab eine Höchstkontraktion von nur 11.5%. An Öl wurde 1g pro cbm Wassergas gebildet. Dagegen gab ein entsprechender, mit Kaliumcarbonat imprägnierter Kontakt bei einer Schichtlänge von 5cm 26% Höchstkontraktion. Der Kaliumphosphatkontakt verhielt sich also genau so wie der Entsprechende Kaliumcarbonatkontakt, d.h. der Eisen-Kupferkontakt wurde durch den Zusatz des Kaliumphosphats aktiv und zu einem „Paraffin“-Kontakt.

Eisen-Kupfer (1:1) + 10% Aluminiumphosphat. Diese wurde dem Kontaktpulver trocken zugemischt. Der Katalysator zeigte eine geringere Wirksamkeit, als der gleiche Kontakt ohne Zusatz. Eine direkte Vergiftung war jedoch nicht zu bemerken. Immerhin kann man sagen, daß sich auch hier der Einfluß der Säure um so ungünstiger bemerkbar macht, je schwächer die Base ist, die zur Absättigung der Säuren dient.

Arsen. Den Einfluß des Arsens zu studieren, bewog uns vor allem der Umstand, daß die Jenaer Glasröhren, die wir verwendeten, mit Arsenzusatz hergestellt waren, so daß ein Arsengehalt des Glases immerhin möglich war. Wir haben dann später arsenfreie Glasröhren ermittelt. Was nun den Einfluß des evtl. Arsenhaltigen Glases anbetrifft, so können wir sagen, daß wir keinen Unterschied bei Verwendung der beiden Glassorten bemerken konnten. Was

die Versuche mit Arsenzusatz in verschiedener Form anbelangt, so sind folgende zu erwähnen:

Eisen-Kupfer (4:1) auf Stuttgarter Masse, mit $\frac{1}{2}\%$ Natriumarsenit durch Tränken mit der Lösung imprägniert, gab unter sonst gleichen Bedingungen wie bei den vorhergehenden Versuchen, nach $17\frac{1}{2}$ Stunden eine Höchstkontraktion von 28.8%. Nach 67 Stunden war die Kontraktion 19.6% gesunken. Auch hier zeigte sich keine Vergiftung. Der Kontakt bildete Öl; eine wesentliche Paraffinbildung war nicht zu beobachten.

Ein ganz analoger Kontakt, jedoch $\frac{1}{2}\%$ Kaliumarsenit enthaltend, hatte nach 24 Stunden eine Höchstkontraktion von 30.3%. Er lieferte viel Paraffin, verhielt sich also wie ein Kontakt mit Kaliumcarbonatzusatz.

Aus den Versuchen, die den Einfluß des Arsens in Form verschiedener Verbindungen zeigen sollten, ergibt sich also, daß arsenige Säure keinen spezifischen Einfluß besitzt, insbesondere nicht vergiftend wirkt. Falls Alkaliarsenite verwendet werden, so verhalten diese sich in ganz ähnlicher Weise wie die entsprechenden Alkalicarbonate.

Antimon. Antimon wurde in Form von Kaliumpyroantimoniat angewandt. Eisen-Kupfer-(4:1) Kontakt auf Stuttgarter Masse wurde mit einer Lösung von $\frac{1}{2}\%$ dieser Verbindung (bezogen auf die Oxyde) imprägniert. Sonst wurde in der üblichen Weise verfahren (vgl. Versuche mit Arseniten). Vereits nach 20 Stunden war eine erhebliche Paraffinbildung zu beobachten. Die Höchstkontraktion betrug nach 41 Stunden 32.4%. Nach 4 tägiger Betriebsdauer war die Kontraktion bis auf 19.3% gesunken. Der Kontakt verhielt sich also wie ein mit Kaliumcarbonat imprägnierter Eisen-Kupferkontakt. Das Antimon hatte keinen sichtlichen Einfluß.

Wismut. Über eine Eisen-Wismutkontakt wurde bereits früher berichtet. Dieser war unwirksam. Ein weiterer Versuch mit Zusatz einer Wismutverbindung wurde durchgeführt. Ein Gemisch von Eisen-Kupfer- und Wismutnitrat (die Metalle gewichtsmäßig im Verhältnis 4:1:0.25) wurde auf Stuttgarter Masse aufgebracht (33 g Oxyd auf 100 g Masse). Unter sonst gleichen Verhältnissen wie der Antimonkontakt in Betrieb genommen, erwies er sich als

fast unwirksam. Die Höchstkontraktion betrug 4.5%. Das Wismut scheint also, wie die beiden unabhängigen Versuche zeigen, einen ungünstigen Einfluß auf die Aktivität des Eisenkontaktes auszuüben. Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Unwirksamkeit durch das Auftreten von Eisen-Wismutlegierungen bedingt wird.

Bor. Dieses wurde in Form von Magnesiumborat und von Natriumborat (Borax) geprüft. Die Versuche mit Magnesiumborat hatten eigentlich den Zweck, zu versuchen, ob die verschiedensten Magnesiumverbindungen einen besonderen Einfluß bei der Erdöl-synthese besitzen. Magnesiumborat, das in einer Menge von 10% trocken einem Eisen-Kupferkontakt (1:1) in Pulverform zugemischt worden war, gab nur einen sehr unwirksamen Kontakt. Die Höchstkontraktion betrug unter den üblichen Bedingungen, wie sie bei den vorausgegangenen Versuchen zur Anwendung gekommen sind, 6.1%. Ein weiterer borhaltiger Kontakt wurde auf folgende Weise erhalten:

Eisen-Kupfernitrat (die Metalle im Verhältnis 4:1) wurde mit ½% von dem zu erwartenden Oxydgemisch an Borax (wasserfrei gerechnet) versetzt und unter Zusatz von Stärke in der an anderer Stelle beschriebenen Weise verschmolzen. Gegenüber einem gleichartigen Kontakt, jedoch ohne Boratzusatz, konnten beim Betriebe keine auffallenden Unterschiede bemerkt werden. Es kamen hier nur 4g Kontakt, auf einer Schichtlänge von 5cm verteilt, zur Anwendung¹⁾. Temperatur 250°, Strömungsgeschwindigkeit des Wassergases 4 1/Std., Höchstkontraktion 13.4%, nach 21 Stunden gemessen. Ein normaler Eisen-Kupferkontakt (4:1) in gleicher Weise, jedoch mit Natriumcarbonat hergestellt, war unter denselben Bedingungen meist aktiver. Man kann also sagen, daß das Natriumborat, auch wenn es vielleicht keinen direkt schädlichen Einfluß ausübt, so doch keinerlei Vorteil gegenüber Imprägnierungen mit anderen Alkalisalzen bietet.

10. Herstellung der Katalysatoren.

Man findet in der Literatur häufig Angaben, daß es am günstigsten ist, Katalysatoren durch Fällung an Schwermetallsalzen, z.B. mit Alkalicarbonaten, Hydroxyden oder Ammoniak in Form der Carbonate bzw. Hydroxyde abzuscheiden. Diese werden dann ausgewaschen, getrocknet und in geeigneter Weise reduziert. Oft wird dieses Verfahren auch so ausgeführt, daß die Hydroxyde oder

¹⁾ Diese Arbeitsweise haben wir bei unseren neueren Versuchen aus bestimmten, an anderer Stelle zu erörternden Gründen zur Anwendung gebracht.

Carbonate in breiiger Form auf Träger aufgebracht und dann auf diesen getrocknet und reduziert werden. Für unsere Verhältnisse haben wir gefunden, daß dieses Verfahren zwar auch zu wirksamen Katalysatoren führt, daß es jedoch einfacher oder meist sogar günstiger ist von den Nitraten auszugehen und diese durch Schmelzen und Zersetzen in die Oxyde überzuführen. Trotzdem seien hier einige Beispiele angeführt, die zeigen sollen, wie man für die Benzin-synthese geeignete Katalysatoren durch Fällung herstellen kann.

Ein Gemisch von Eisen-Kupfernitrat (Eisen : Kupfer – 4:1) wurde in Wasser gelöst und mit reiner Natronlauge in der Kälte gefällt. Der Niederschlag wurde durch etwa 15maliges Zentrifugieren mit einer Flaschenzentrifuge ausgewaschen; in 50ccm Waschlösung waren dann nur noch 1.5mg NaOH nachzuweisen. Das Gemisch der Hydroxyde wurde hierauf bei 110° getrocknet und nachher gepulvert. Der Kontakt wurde in einer Schichtlänge von 20cm bei 240° mit Wassergas bei 4 Liter Strömungsgeschwindigkeit pro Stunde betrieben. Die Höchstkontraktion war nach 21 Stunden 28.2%; der Kontakt gab dann pro cbm Wassergas: 7.3g Methan, 33.4g Gasol, 12.2g Benzin und 17.4g Öl.

Eisen-Kupfernitrat (Eisen : Kupfer = 4:1) wurde in Wasser gelöst und mit Ammoniak in der Kälte so gefällt, daß kein Überschuß an Ammoniak vorhanden war, welches das ausgefallene Kupferhydroxyd lösen konnte. Der Kontakt wurde unter 4 maligem Zentrifugieren mit Wasser ausgewaschen und dann bei 110° getrocknet. Unter gleichen Bedingungen wie der vorstehende Kontakt mit Wassergas betrieben, ergab er nach 5 Stunden eine Höchstkontraktion von 7.2%, die nach 24 Stunden auf 5.2% zurückgegangen war. Der Kontakt war also kaum aktiv, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß er im Gegensatz zu den mit Natronlauge hergestellten nicht durch Spuren von Alkali aktiviert worden ist.

Die Vorschrift, besonders wirksame Katalysatoren durch Fällung in der Weise herzustellen, daß man die Niederschläge in besonders sorgfältiger Weise mit einer bestimmten Geschwindigkeit trocknet, hat nun für uns insofern keine Bedeutung, als wir von Zeit zu Zeit genötigt sind, die Katalysatoren durch Behandlung mit Luft in der Wärme wieder zu regenerieren. Damit gingen die Ergebnisse der sorgfältigen Trocknung ja ohnehin verloren. Trotzdem haben wir aber auch einen Eisen-Kupferkontakt hergestellt, der durch sehr langsames Trocknen der Hydroxyde bei Zimmertemperatur erhalten worden war. Wir gingen dabei in folgender Weise vor:

Eine Eisen-Kupfernitratlösung, enthaltend Eisen und Kupfer im Verhältnis 4:1, die aus 450g Eisennitrat und 60g Kupfernitrat durch Lösen in 1 Liter Wasser hergestellt worden war, wurde unter ständigem Umrühren in 10% ige chemisch reine Natronlauge eingetropfelt. Die Menge des Natriumhydroxyds war so bemessen worden, daß nach der vollständigen Ausfällung der Hydroxyde noch eine schwach alkalische Lösung zurückblieb. Der Niederschlag wurde hierauf abgesaugt, bis zur Neutralität mit Wasser gewaschen und dann bei Zimmertemperatur an der Luft durch mehrere Wochen hindurch getrocknet, bis ein Ein-

schrumpfen zu einer körnigen, dem Silica-Gel ähnlichen Masse erfolgt war. Diese wurde dann schließlich bei 105° im Trockenschrank weiter getrocknet und hierauf die Stückchen auf Erbsengröße zerkleinert.

Der Kontakt kam in einer Schichtlänge von 10cm zur Anwendung¹⁾. Bei einer Reaktionstemperatur von 250° und einer Strömungsgeschwindigkeit des Wassergas von 4 l/Std. wurde nach 21 Stunden eine Höchstkontraktion von 25.3% erhalten, die beim wiederholten Regenerieren sich immer wieder einstellte. Nach 21 Stunden war noch kein Paraffin zu beobachten. Dieses trat nach 50 Betriebsstunden auf. Ein unter gleichen Bedingungen betriebener Eisen-Kupferpulverkontakt, der auf die übliche Weise aus den Nitraten erhalten worden war, gab meist geringere Kontraktion. Wurde der Kontakt jedoch auf Stuttgarter Masse aufgebracht, so hatte er dieselbe oder z.T. noch höhere Wirksamkeit als der Gelkontakt. Ebenso verhielt sich auch ein alkalisierter Eisen-Kupferpulverkontakt.

Aus diesen Versuchen schließen wir, daß die Herstellung des Eisen-Kupferkontaktes in Gelform an und für sich keine Vorteile bietet, sondern daß seine Wirksamkeit nur auf den geringen, durch die Herstellung bedingten Alkaligehalt zurückzuführen ist.

Diese Überlegungen haben uns dazu geführt, später die Katalysatoren fast ausschließlich durch Glühen der Nitrats herzustellen.

Herstellung der Katalysatoren durch Glühen von Nitraten.

Diese von uns häufigst gehandhabte Darstellungsart bestand darin, daß wir beispielsweise Eisennitrat (Oxyd) kristallisiert und Kupfernitrat kristallisiert und Kupfernitrat kristallisiert Ph. Brit. (von de Haën) entweder allein oder mit Aktivierungsmitteln, wie Alkalisalze in einer Schale erhitzten. Anfangs benutzten wir Porzellanschalen. Diese unterlagen jedoch einem großen Verschleiß, da beim Glühen der Kontakt leicht anbackte und die Schalen so sprangen. Wir sind dazu übergegangen, die sehr haltbaren Schalen aus V2A-Stahl zu benutzen. In diesen kann der Kontakt viel gleichmäßiger erhitzt werden, was für seine Reproduzierbarkeit von großem Vorteil ist. Ferner ist es auch möglich, die Aufnahme von Alkali aus den Porzellanschalen, das nach unseren heutigen Erfahrungen von großem Einfluß auf die Kontakte sein kann, hintanzuhalten. Wenn man pulverförmige, nur aus Eisen und Kupfer bestehende Kontakte herstellt, so bemerkt man oft, daß sie sehr wenig aktiv sind. Die Aktivität hängt nun nicht allein von den alkalischen Zusätzen ab, sondern auch von der Art des Erhitzens. Auch die Menge des Kontaktes, die man auf

¹⁾ Wir arbeiteten damals mit kuraen Schichten, um das Abklingen der Reaktion rascher verfolgen zu können.

einmal herstellt, kann eine Rolle spielen. Arbeitet man in kleinen oder kleinsten Portionen, so gelingt es viel leichter, ganz einheitliche Kontakte herzustellen als in großen Apparaturen, wo durch das allmähliche Erhitzen zuerst ein Ausscheiden von Oxyd oder basischem Nitrat durch die Zersetzung des weniger stabilen Eisennitrates eintreten kann. Bei der Herstellung einer kleinen Kontaktmenge bleibt meist für die Entmischung keine Zeit.

Wir haben zahlreiche Versuche gemacht, um die Bedingungen zu ermitteln, die unter allen Umständen zu einem aktiven Kontakt führen. Dabei wurde Herstellungstemperatur und Dauer des Erhitzens in weiten Grenzen variiert. Unsere damaligen Versuche haben aber kein eindeutiges Resultat ergeben. Erst später gelang es dann bei den Kontakten auf Stuttgarter Masse eine Arbeitsweise zu finden, die jederzeit zu aktiven Kontakten führt. Heute müssen wir wohl annehmen, daß die Mißerfolge, die wir anfangs bei unseren Versuchen oft hatten und die vor allem in einer nicht voraus zu bestimmenden Aktivität des Kontaktes lagen, darauf zurückzuführen sind, daß durch die Verwendung von Glas- und Porzellangefäßen meist eine unbestimmbare Menge Alkali in den Kontakt gelangte, die so zu einer Aktivierung geführt hat, deren Grad ganz zufällig war.

Um gegen solche Zufälligkeiten sicher zu sein, besonders wenn man die Kontakte in größerem Maßstabe herstellen will, ist es zweckmäßig, sie vorher auf alle Fälle zu aktivieren, indem man beispielsweise Bruchteile von Prozenten an Alkali zugibt. Man kann aber einen Kontakt auch nachträglich aktivieren, wenn er sich als inaktiv erweisen sollte, indem man geringe Mengen Kaliumcarbont unter gleichen Bedingungen im trockenen Zustand oder in Form einer Lösung hinzubringt.

Sehr voluminöse Pulverkontakte kann man erhalten, wenn man in die Nitratschmelze organische Substanzen, wie Traubenzucker, Filtrierpapier usw. einträgt. Diese Substanzen müssen selbstverständlich möglichst schwefelfrei sein. Meist wurde Stärke in Pulverform oder als Kleister benutzt. So wurde beispielsweise in ein Gemisch von geschmolzenem Eisen- und Kupferniträt (Eisen : Kupfer = 4:1), das sich in einer V2A-Schale befand, Stärke eingetragen, die ihrer Menge nach der zu erwartenden Oxydmenge gleich war. Es fand eine lebhafte Reaktion statt und die Niträte wurden durch die organische Substanz zersetzt. Es blieb ein sehr lockeres Kontaktpulver zurück. Man darf das Erhitzen nach dem

Eintragen der Stärke nur solange betreiben, bis eine lebhafte Reaktion einsetzt, da diese sonst explosionsartig verläuft und leicht ein Übersäumen erfolgt. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, wird weiter erhitzt, bis sämtlicher Kohlenstoff verbrannt ist. Schließlich hinterbleibt ein sehr lockeres Kontaktpulver, dessen Schüttgewicht, falls nicht ein zu starkes Zerreiben des Kontaktes vorgenommen wird, etwa 0.65g/ccm beträgt, gegenüber 1.2g/ccm bei einem gewöhnlichen Pulverkontakt gleicher Zusammensetzung. Die Herstellung solcher Kontakte kann unter Umständen von Vorteil sein.

Die mit Stärke hergestellten Pulverkontakte sind, besonders wenn sie mit Alkali aktiviert sind, sehr aktiv. Ein solcher Kontakt, der $\frac{1}{2}\%$ Kaliumcarbonat enthielt, das gleichzeitig mit den Nitraten in den Kontakt gebracht worden war, gab bei einer Schichtlänge von 10cm, entsprechend etwa 10g Kontakt, einer Reaktions-temperatur von 250° nach 8stündiger Betriebszeit eine Kontraktion von 35.6%. In den ersten 24 Stunden wurden proccm Wassergas 19g Öl gebildet. Entsprechend der geringeren Kontaktmenge nahm die Aktivität des Katalysators rascher ab, als bei den früheren Versuchen mit 20 — 30cm Schichtlänge. Nach 120 Stunden betrug die Kontraktion nur noch 10.8%. Durch Regenerieren mit Luft läßt sich der Katalysator wieder auf dieselbe Wirksamkeit bringen wie vorher; er behält dabei seine poröse Form. Bei 240° betrieben, gab der Kontakt in einer weiteren Betriebsperiode nach 53 Stunden 27% Kontraktion.

Herstellung der Katalysatoren durch Glühen organischer Salze.

Man findet in der Literatur Angaben darüber, daß man besonders wirksame Kontakte herstellen kann, wenn man organische Metallsalze, die sich ohne zu schmelzen zersetzen, verglüht. Dadurch soll ein Metalloxyd- bzw. Metallskelett von der räumlichen Ausdehnung des verwendeten Salzes hinterbleiben und man soll auf diese Weise eine höhere Aktivität erreichen. Wir haben einige Formiate, die diesen Bedingungen entsprechen, verglüht. Wir haben dabei aber keine besondern Effekte erzielt. Die Aktivität eines so hergestellten Katalysators war nicht größer, als man sie bei einem solchen erreichte, der durch Zusammenschmelzen und Verglühen der Nitrate erhalten worden war.

So gab z.B. ein Eisen-Kupferkontakt (1:1) aus dem Gemisch der Formiate durch Glühen hergestellt (22g Oxyd) bei einer Versuchstemperatur von 250° eine Höchstkontraktion von 25.2%. Pro cbm Wassergas wurden erhalten: 11.9g Methan, 45.3g Gasol, 11.6g Benzin und nur eine sehr geringe Menge farblosen Öls¹⁾.

Verwendung von Trägermaterialien.

Wünscht man an Stelle der bisher erwähnten Pulvkontakte die Kontakte auf Träger mit Hilfe der Nitratschmelze herzustellen, so kann man das Trägermaterial in die Schmelze einrühren und in übrigen in der alten Weise verfahren. Man muß nur darauf achten, daß man beim Umrühren nicht zuviel Kontaktmaterial von den Trägern durch Abrieb entfernt.

Bei der Herstellung solcher Kontakte macht man meist die Beobachtung, daß, wenn das Trägermaterial alkalihaltig ist, eine besondere Aktivierung sich erübrigt. Merkwürdigerweise wurden übrigens, wie schon früher auf Seite 343 erwähnt, auch mit Stuttgarter Masse, die vorher mit Salpetersäure ausgekocht worden war, ohne weiteres aktive Katalysatoren erhalten. Wir haben auch versucht, zwischen die Stuttgarter Masse und die eigentliche aktive Kontaksubstanz eine Zwischenschicht von Aluminiumoxyd zu bringen, um eine evtl. Einwirkung der Kieselsäure des Trägers auf das Eisen zu verhindern. Dabei ist es erforderlich, das Aluminiumoxyd nicht bloß durch Zersetzen des Nitrates auf den Träger zu bringen, sondern es durch kräftiges Glühen in die Masse einzubrennen. Stuttgarter Masse wurde mit Aluminiumnitratlösung getränkt, dann zur Trockne gebracht und durch schwaches Erhitzen das Nitrat zersetzt. Auf 60 g Stuttgarter Masse wurden so 1.5g Aluminiumoxyd aufgebracht. Wurde nun ein Eisen-Kupferkontakt mit diesem Träger in der üblichen Weise hergestellt, so war er nur wenig wirksam.

Wurde dagegen die mit Aluminiumoxyd imprägnierte Trägersubstanz im Muffelofen durch 2 Stunden auf 800° erhitzt und dann erst das Eisen-Kupferoxyd in der üblichen Weise auf den Kontakt-träger aufgebracht, so wurde ein sehr aktiver Kontakt erhalten. Während der Katalysator mit dem nicht geglühten Träger bei 10cm Kontaktlänge nur eine Höchstkontraktion von 8.3% gab, war der mit geglühter Trägersubstanz hergestellte wesentlich wirksamer. Es wurde in diesem Falle eine Höchstkontraktion von 23.7% erzielt. Eine Wiederholung mit einem aluminiumoxydhaltigen Träger aus anderen Herstellung bestätigt dieses Ergebnis.

¹⁾ Allerdings Ohne Aktivierung!

Außer den schon früher erwähnten Trägermaterialien haben wir dann auch noch andere ausprobiert, so Tonscherben, Magnesit und grobkörnigen Aluminiumgries. Diese Träger waren alle schlechter als die Stuttgarter Masse, vor allem weil sie nur geringe Porosität besaßog und daher nur geringe Mengen Kontaktmasse aufnahmen, die außerdem noch schlecht haftete. Den Aluminiumgries haben wir probiert, weil wir nach einem Träger mit gutem Wärmeleitvermögen suchten.

Auch die Vorbehandlung dieser Träger mit Kaliumcarbonat oder Aufbringen einer Zwischenschicht von Aluminiumoxyd auf Tonscherben oder Magnesit — dadurch erreicht, daß man das Trägermaterial mit Aluminiumnitrat tränkte und dann bei etwa 800° erhitzte — brachten keine wesentlichen Verbesserungen.

Ein Kontaktträger, der aus entsprechend zerkleinerten Diatomitsteinen hergestellt worden war, wurde ebenfalls untersucht. Das Material ist sehr porös und nimmt etwa die seinem eigenen Gewicht gleiche Kontaktmenge auf. Die mit diesem Träger hergestellten Eisen-Kupferkontakte zeigten in der ersten Betriebsperiode gute Aktivität. Es wurden bei 30 cm Schichtlänge Höchstkontraktionen bis zu 30% beobachtet. Die Kontakte keißen sich aber schlecht regenerieren. In den weiteren Betriebsperioden war die erreichte Kontraktion meist wesentlich geringer, als in der ersten Periode. Wurde der Träger vorher mit 5% seines Gewichtes mit Kaliumcarbonat in Form einer Lösung imprägniert und dann zur Herstellung eines Eisen-Kupferkontaktes benutzt, so wurde ebenfalls keine Verbesserung in der Aktivität erzielt. Bei einem anderen Versuch wurden die mit 2% technischem Wasserglas imprägnierten Steinchen vor dem Aufbringen der Kontaktmasse geglüht. Der Kontakt war dann sehr aktiv. Es wurde eine Höchstkontraktion von 37.8% erreicht. Das Reaktionsgas enthielt 36.4% Kohlensäure und pro cbm Wassergas wurden erhalten: 13.4g Methan, 42.6g Gasol, 18.6g Benzin und 16.8g Öl + Paraffin. Der Kontakt ließ sich jedoch auch nur schlecht regenerieren; in der 2. Betriebsperiode gab er 24.0% Höchstkontraktion und in der 3. nur noch 13.7%.

Bessere Resultate wurden mit einem Kontakt erhalten, bei dem die Diatomitsteinchen mit 10% Wasserglaslösung imprägniert worden waren. Dieser Kontakt gab in der ersten Betriebsperiod 30.8% Höchstkontraktion, in der 2. 29.8 in der 3. 32.3 und in der 4. 33.4%. Durch den erhöhten Wasserglaszusatz wurde somit der Kontakt regenerierfähig.

Es wurden dann Versuche mit Trägern durchgeführt, die wir uns auf folgende Weise herstellten: Flußsand, der durch Schlämmen mit Wasser oberflächlich gereinigt und in der Reibschale fein zerrieben worden war, wurde in den verschiedensten Verhältnissen mit Natronglas, Bleiglas, Wasserglas oder Soda gemischt und diese Mischungen durch Erhitzen im Muffelofen auf ca. 800° zum Sintern gebracht. Es kamen folgende Mischungen zur Anwendung: 1 Teil Natronglas 4 Teile Sand, 1 Teil Wasserglas 4 Teile Sand, 1 Teil Soda 10 Teile Sand. Nach dem Brennen wurde die Masse auf Ergsengröße gebracht und dann als Trägermaterial für den Eisen-Kupferkontakt (4:1) verwendet. Die Kontakte besaßen ungefähr die gleiche Wirksamkeit, wie die mit Stuttgarter Masse hergestellten. Sie beißen sich im allgemeinen auch regenerieren. Nur der aus 1 Teil Soda und 10 Teilen Sand gewonnene Träger gab einen mäßig wirksamen Kontakt, der sich nicht regenerieren ließ

Einfluß der Glühtemperatur und der Glühdauer auf die Wirksamkeit der Kontakte.

Bei der Herstellung von Pulverkontakten konnten wir, obwohl viele Vergleichsversuche gemacht wurden, keinen deutlichen Einfluß dieser beiden Faktoren auf die Aktivität der Kontakte finden. Es ist ziemlich gleichgültig, ob man den Kontakt aus den Nitraten bei niedriger oder höherer Temperatur oder durch kürzeres oder längeres Glühen gewinnt. Die Wirksamkeit der Pulverkontakte scheint ganz wesentlich von anderen Faktoren beherrscht zu werden, vor allem spielt wohl der geringere oder größere Alkaligehalt des Ausgangsmaterials oder die Möglichkeit, daß das Alkali bei der Herstellung in die Kontaktmasse gelangt, eine große Rolle.

Anders liegen die Verhältnisse bei dem meist angewandten Eisen-Kupferkontakt auf Stuttgarter Masse. Hier hat sich gezeigt, daß ein zu langes Erhitzen oder zu hohe Temperatur bei der Herstellung der Kontakte diese weniger wirksam auffallen läßt, als sie bei der vorsichtigeren Temperaturbehandlung erhalten werden. Wahrscheinlich ist dies auch wieder auf die Einwirkung des Trägermaterials, also der Kieselsäure, auf die Metalloxyde zurückzuführen. Sobald die Möglichkeit besteht, daß sich Silicat bildet, erhält man Kontakte, die zumindest beim Betrieben mit Wassergas bei der Reaktionstemperatur keine oder nur geringe Wirksamkeit zeigen.

Es ist möglich, daß man solche Kontakte durch Reduktion mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen in einem gewissen Maße aktivieren kann. Vorteilhaft wird es auf keinen Fall sein, wenn die Kieselsäure der aktiven Kontaktsubstanz bereits so nahe gekommen ist, daß beim Oxydieren eine Silicatbildung leicht wieder eintreten kann. Was den Einfluß der Glühdauer angeht, so ist es sicherlich vorteilhaft, nur solange zu erhitzen, bis die Entwicklung der nitrosen Gase aufgehört hat. Bei je niedrigerer Temperatur man das fertig bringt, desto besser ist anscheinend der Kontakt. Es ist sogar nicht einmal nötig, allen Stickstoff in Form von Stickoxyden auszutreiben. Der im Kontakt verbleibende Stickstoff wird bei der Reduktion mit Wassergas z. T. in Form von Ammoniak, z. T. aber auch in Form von organischen Verbindungen (Aminen) abgegeben, wenigstens muß man dies aus dem Geruch des Abgases schließen.

Besonders zeigt sich der Einfluß der Glüh-temperatur und Glühdauer bei den Kontakten, die in größerem Maßstabe mit Stuttgarter Masse hergestellt worden sind.

Unterschied in der Wirksamkeit der Katalysatoren, die durch Verglühen von geschmolzenen Nitraten oder Vermengen von Oxyden erhalten worden sind.

Stellt man die Eisen-Kupferkatalysatoren nicht durch gleichzeitiges Ausfällen der Hydroxyde oder durch Zusammenschmelzen und Verglühen der Nitratre her, sondern mischt man einfach die fein gepulverten Oxyde von Eisen und Kupfer miteinander, so erhält man meist Kontakte von nur geringer Aktivität. Diese ist meistens nicht größer, als die des Eisenoxyds allein. Die Wirkung des Kupfers kommt also in solchen Kontakten nicht zur Geltung. Man kann jedoch diese Kontakte aktivieren, wenn man sie mit etwas Alkali versetzt (vgl. S. 384). Immerhin wird es vorteilhaft sein, wenn man die Eisen-Kupferkontakte durch gleichzeitiges Verglühen der Nitratre herstellt, ein Verfahren, das wir auch immer zur Anwendung gebracht haben.

Herstellung von Katalysatoren in größerem Maßstabe.

Hierzu haben wir uns nach einigen Vorversuchen einer Drehtrommel bedient, wie sie s.Zt. von Franz Fischer und Glud beschrieben worden ist, jedoch haben wir sie mit Kupferblech aus-

gekleidet. Wir hofften, daß, wenn die Trommel dauernd genügend heiß gehalten wird, kein zerstörender Einfluß bei der Zersetzung des Nitratgemisches stattfände. Wir mußten aber leider feststellen, daß die Kupferauskleidung nach wenigen Operationen zerstört wurde. Wir ließen uns deshalb von der Firma Krupp in Essen einen Einsatz aus V2A-Blech von 1 mm Stärke herstellen, der sich ganz ausgezeichnet bewährt hat. Während wir bereits mehrere Kupferauskleidungen zerstört haben, arbeiten wir immer noch mit der ersten Auskleidung von V2A-Blech.

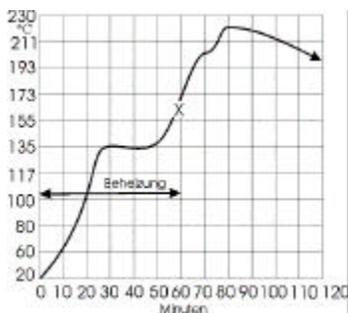


Abb. 5. Temperaturverlauf bei Herstellung des Kontakte in der Drehtrommel.

Nach vielen Vorversuchen hat sich dann folgende Arbeitsweise für die Herstellung von Eisen-Kupferkontakten auf Stuttgarter Masse als vorteilhaft herausgestellt:

Die Trommel wird mit 6 kg dieser Masse in einer Korngröße von beispielsweise 4 — 6 mm, ferner mit 15 kg kristallisiertem Eisennitrat und 2 kg kristallisiertem Kupferniträt beschickt. Nun erhitzt man, und zwar in der Weise, daß nach 25 — 30 Minuten etwa 130° erreicht werden. Es ist dann im Temperaturanstieg ein Haltepunkt zu bemerken, bei welchem wahrscheinlich die Hauptmenge des Wassers und der Säure übergeht. Dies dauert ungefähr 30 Minuten. Nach einer Gesamterhitzungsdauer von 55 Minuten steigt die Temperatur wieder stark an und man stellt die Außenbeheizung ab. Die Temperatur erhöht sich noch bis auf 220°, um dann allmählich wieder abzufallen.

Die Kurve Abb. 5 gibt einen Aufschluß über den Temperaturverlauf mit der Zeit.

Bei jeder Operation werden etwa 10 Liter rauchende Salpetersäure wieder gewonnen.

Der Pulverkontakt wird in derselben Weise hergestellt.

Einfluß der Art der Gefäßwand auf die Reaktion.

Wir haben die verschiedensten Bedingungen für die Herstellung von wirksamen Kontakten besprochen und es erscheint nunmehr zweckmäßig, auch auf einen etwa möglichen Einfluß der Gefäßwand auf den Verlauf der Reaktion einzugehen.

Die Laboratoriumsversuche haben wir naturgemäß in Glasröhren ausgeführt, und zwar verwendeten wir Jenaer Supremaxglas. Im Laufe der Untersuchungen haben wir dann erfahren, daß dieses Glas unter Zusatz von Arsenverbindungen hergestellt wird. Um zu prüfen, ob mit ganz arsenfreiem Glas andere Ergebnisse erzielt werden, haben wir auch Versuche mit arsenfreiem Jenaer Glas ausgeführt. Die Ergebnisse waren jedoch die gleichen, wie mit dem zuerst angewandten arsenhaltigen Glas. Im übrigen ist das nicht verwunderlich, denn wir haben ja auch gefunden, daß ein Zusatz von Natriumarsenit die Reaktion absolut nicht stört und daß sogar freie arsenige Säure nichts schadet. Einen, wenn auch nicht schädlichen Einfluß konnte aber das Glas der Glasröhren haben, denn wir haben gefunden, daß leicht Alkali abgebende Glassorten eine aktivierende Wirkung auf die Kontakte besitzen. Bei dem schwer schmelzbaren Jenaer Rohr war dies jedoch nicht anzunehmen.

Porzellan- und Quarzrohre haben wir nicht untersucht, weil sie für die Versuche im Laboratorium nicht notwendig waren und für Versuche im großen Maßstabe nicht in Frage kamen.

Dagegen haben wir den Einfluß von Aluminiumrohren sowie von Kupfer- und Eisenrohren im Hinblick auf eine großtechnische Apparatur studiert. Bezüglich des Aluminiums und Kupfers läßt sich sagen, daß sich in solchen Gefäßen die Reaktion ebenso abspielt, wie in Glasröhren. Bei der Durchführung von Laboratoriumsversuchen mit solchen Rohren ist jedoch darauf zu achten, daß entlang der ganzen Katalysatorschicht tatsächlich die beabsichtigte Temperatur herrscht und daß man nicht durch Kühlung der Metallrohrenden mit Wasser einen starken Wärmeabfluß bekommt, der eine ungleichmäßige Temperatur im Rohr zur Folge hat. So ergab z. B. Ein Kupferrohr, das an den herausragenden Enden durch herumgewickelte Bleischlangen, die vom Wasser durchflossen waren, gekühlt wurde, in der Mitte des Aluminiumofens, gegenüber der Blocktemperatur eine Temperaturdifferenz von 60°. Die Temperaturdifferenz nahm nach den Enden hin ganz erheblich zu. 10 cm

von der Mitte war bereits eine Temperaturdifferenz von 78° und 20 cm von der Mitte des insgesamt 50 cm langen Ofens bereits eine Temperaturdifferenz von 122° zu beobachten. Bei Glasröhren beobachtet man dagegen, daß sie an allen erhitzten Stellen die Blocktemperatur annehmen. Man kann sich bei der Durchführung solcher Versuche mit Metallröhren auf verschiedene Weise helfen. Entweder steckt man das zu prüfende Rohr, das man nur in der Länge benutzt, als der Aluminiumblock mißt, in ein längeres Glasrohr, das beiderseits aus dem Aluminiumblock herausragt, so daß man in gleicher Weise wie mit Glasröhren arbeiten kann. Auch in diesem Falle ist noch eine Temperaturdifferenz gegenüber dem Aluminiumblock von 10° in der Mitte gemessen, zu beobachten, die bei 20 cm Abstand von der Mitte auf 18° ansteigt. Man kann dann auch andererseits das Metallrohr, das gerade die Länge des Aluminiumblocks, besitzt, beiderseits mit Kapillaranschlüssen versehen, so daß auch auf diese Weise die Wärmeableitung weitgehend eingeschränkt werden kann. Die erste Versuchsanordnung ist vorteilhafter.

Wenn man keine Rohre zur Verfügung hat, so kann man die Prüfung der verschiedenen Metalle bezüglich ihrer Wirkung auf die Reaktion auch so ausführen, daß man Schnitzel oder Bleche von den betreffenden Metallen in die Kontaktmasse einbettet.

Wir haben unzählige Versuche gemacht, um den Einfluß von Eisenrohren und käuflichem Eisenblech auf die Benzinsynthese zu untersuchen, und zwar naturgemäß im Hinblick auf den Bau von Großapparaturen. Besonders interessierte uns, ob der im käuflichen Eisenblech stets vorhandene Schwefel die Durchführung der Synthese unmöglich machen oder erschweren würde. Wir haben zu diesem Zwecke Versuche mit unbehandeltem Eisen und mit solchem, das mechanisch oder mit Säurebehandlung gereinigt worden war, durchgeführt. Als Säuren kamen Salpetersäure und Salzsäure in Frage. Die Versuche waren nicht immer eindeutig. Man beobachtete meistens, daß in jedem Eisenrohr oder Eisengefäß die Reaktion in Gang kam, daß aber manchmal doch der Kontakt seine Wirksamkeit schneller einbüßte, als in anderen Fällen. Wie sehr aber die Versuchsergebnisse auseinandergingen, sieht man daraus, daß einmal gefunden wurde, daß, wenn das Eisenrohr mit Salpetersäure ausgebeizt wird, dann die Reaktion besser geht, als wenn die Behandlung mit Salzsäure geschah. Bei anderen Eisensorten wurde wieder gefunden, daß die nicht ausgebeizten Rohre bessere Resultate lieferten, als die ausgebeizten und daß die Rohre schlechter arbeiteten, als

diejenigen, von denen man die Walzhaut entfernt hatte. Wahrscheinlich liegt die Sache so, daß die gelegentlichen Verunreinigungen eine große Rolle spielen und daß, wenn diese entfernt sind, die Rohre alle gleich arbeiten. Wir haben auch versucht, die Rohre dadurch zu verbessern, daß wir bei Rotglut Wasserstoff durchleiteten, und wir konnten in der Tat feststellen, daß Schwefelwasserstoff gebildet wurde. Aber später haben wir wieder gefunden, daß solange man die Temperatur der Rohre nicht über die Reaktionstemperatur erhöht, sie keine bedenkliche Mengen von Schwefel abgeben. Jedenfalls steht der Durchführung des Prozesses in Apparaturen aus Eisenblech nichts im Wege.

11. Über die chemischen und physikalischen Einflüsse auf die Erdölsynthese.

Nachdem wir nun die verschiedensten Elemente für sich allein, oder kombiniert mit anderen, oder Verbindungen derselben auf ihre katalytischen Fähigkeiten für die Benzinsynthese unter möglichst vergleichbaren Bedingungen¹⁾ untersucht haben, wollen wir nun im nachfolgenden die Zusammensetzung eines Katalysators angeben, wie wir ihn für besonders viele Versuche benutzt haben und an Hand von diesem die verschiedensten Einflüsse auf die Benzinsynthese erörtern, um die allgemeinen Gesichtspunkte nach Möglichkeit herauszuzählen.

Dieser Kontakt setzt sich wie folgt zusammen: Er besteht aus 4 Teilen Eisen und einem Teil Kupfer und wird durch Verglühen der Nitrats in einer V2a-Schale oder in größerem Maßstabe in einer mit V2A-Blech ausgekleideten Drehtrommel nach Franz Fischer und Gluud erhalten. Die näheren Bedingungen haben wir bereits geschildert (vgl. S. 422). Wir haben den Kontakt entweder als Pulver zur Anwendung gebracht, oder auch auf Stuttgarter Masse aufgetragen.

¹⁾ Völlige Vergleichbarkeit war nicht immer möglich, da wir am Anfang unserer mehrjährigen Versuche unter Bedingungen arbeiteten, die noch nicht so günstig waren, wie wir sie später gefunden haben. Andererseits war es unmöglich, alle Versuche der ersten Jahre noch einmal unter den späteren günstigeren Bedingungen zu wiederholen. Hauptsächlich zeigte sich diese Veränderung in den Bedingungen bei der angewandten Temperatur. Am Anfang hielten wir 270° für die niedrigste, die wir noch mit Vorteil verwenden konnten. Später lernten wir bei noch niedrigeren Temperaturen zu arbeiten. Anfangs arbeiteten wir mit 30 cm langer Kontaktschicht, später nahmen wir kürzere, um das Abnehmen oder Vergiften der verschiedenen Katalysatortypen in einem Drittel oder Sechstel der Zeit zu erfahren.

a) Einfluß von Rohrmaterial, Zusammensetzung des Kontakts und des Ausgangsgases auf Wirkungsweise und Lebensdauer des Kontakts.

Mit diesem Eisen-Kupfer-Kontakt wurden dann die verschiedenen Versuche zur Ermittlung der chemischen und physikalischen Bedingungen der Reaktion angestellt. Da man für jede Reaktion „über den Einfluß der Gefäßwand“ zu erinnern, die wir in dem vorhergehenden Kapitel geschildert haben (vgl. S. 424). Bei den Rohren aus Hartglas (Supremaxglas) ist wohl anzunehmen, daß im allgemeinen eine Beeinflussung der Reaktion nicht stattgefunden hat. Anders liegen die Verhältnisse bei weichem Gals (Natronglas), das, wie ein Versuch zeigte, eine deutliche Beeinflussung des Kontaktes hinsichtlich der Bildung von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen ergab (vgl. S. 344). Da in Metallröhren, insbesondere in Eisen-, Kupfer- und Aluminiumröhren keine anderen Resultate als in den Hartglasröhren erzielt wurden, so haben wir uns im Laboratorium fast ausschließlich der letzteren bedient.

Der Kontakt, der entweder in Pulverform vorlag, oder auf Stuttgarter Masse aufgebracht war, befand sich zwischen Kupferdrahtnetz-Röllchen im Kontaktrohr, dessen innerer Durchmesser, wie schon eingangs erwähnt, 14 mm betrug. Die mit den Oxyden bedeckte Stuttgarter Masse, der sogenannte Steinchenkontakt erfüllte den vollen Durchschnitt des Kontaktrohres. Bei dem Pulverkontakt muß man selbstverständlich darauf achten, daß eine schmale Rinne für den ungehinderten Gasdurchtritt vorhanden ist.

In der ersten Zeit unserer Versuche haben wir in Anlehnung an die Versuche von Sabatier unsere Kontakte mit Wasserstoff bei 350° reduziert und dann erst bei niedrigerer Temperatur mit Wassergas betrieben. Wir haben dann gefunden, daß Maßnahme beim Eisen-Kupferkontakt nicht nötig ist, daß im Gegenteil bessere Resultate erhalten werden, wenn man bei derselben Temperatur reduziert, bei der man später arbeiten will und daß man dazu auch gar nicht Wasserstoff zu verwenden braucht, sondern sofort mit dem kohlenoxydhaltigen Gas beispielsweise mit Wassergas beginnen kann¹⁾. Dies gilt sowohl für Pulver- als auch für Steinchen-

¹⁾ Es gibt aber Fälle, wo es zur Herbeiführung der Aktivität des Kontaktes notwendig ist, die Oxyde oder das Oxydgemisch erst bei höherer Temperatur, und, damit keine Kohlenstoffausscheidung durch den Kohlenoxydzerfall

kontakte. Der Grund, warum sich unsere Eisen-Kupferkontakte so leicht reduzieren lassen, ist sicherlich darin zu suchen, daß das Kupfer gewissermaßen als Sauerstoffüberträger zwischen Eisenoxyd und Wasserstoff oder Kohlenoxyd iwrrkt. Wir haben den günstigen Einfluß des Kupfers schon bald nach Beginn unserer systematischen Versuche beobachtet. Später sind wir dann auch auf eine ältere Angabe in der englischen Patentliteratur¹⁾ gestoßen, nach weldcher man kupferhaltige Gemische von Katalysatoren speziell für die Fetthärtung vorgeschlagen hat. Da zur Fetthärtung vorgeschlagen hat. Da zur Fetthärtung gewöhnlich Nickel verwendet wird, wir aber festgestellt haben, daß der Zusatz der Kupfers zu Nickel bei unseren Versuchen direkt stört, während er besonders beim Eisen von Vorteil ist — Eisen andererseits zur Fetthärtung nicht benutzt werden kann — so konnte die Verwendung des Kupfers bei den Benzinkatalysatoren nicht ohne weiteres vorhergeschen werden.

Von den verschiedenen Möglichkeiten der Aktivierung des Katalysators hat sich am vorteilhaftesten erwiesen die Aktivierung mit Kalium- oder Rubidiumverbindungen, unter Umständen etwas abgestumpft durch Zusatz von Aluminiumhydroxyd. Oxyde oder Hydroxyde des Aluminiums, Zinks und Chroms ohne Alkalizusatz, haben sich dagegen als Zusatz zu unseren Katalysatoren wenig vorteilhaft erwiesen, entweder weil sie wegen ihres amphoteren Charakters mit dem Katalysatormetall, solange es in Oxydform vorliegt, unter Bildung schwer reduzierbarer Verbindungen reagieren können, oder weil einige von ihnen, z. B. Das Zink, evtl. Spurenweise zu Metall reduziert werden, besonders wenn noch Kupfer gegenwärtig ist und dieses dann mit den Katalysatormetallen Legierungen bilden kann. Die Aktivität war meist ohne weiteres vorhanden, wenn das Kontaktmaterial auf Stuttgarter Masse aufgebracht war. Gelegentlich waren aber auch schon die Pulverkontakte aktiv, ohne daß wir Alkali zugesetzt haben. Das darauf beruhen, da ent-

eintritt, mit Wasserstoff zu reduzieren. Dies ist immer der Fall, wenn die Möglichkeit besteht, daß die Oxyde vor vollendeter Reduktion miteinander unter Bildung von stabileren Verbindungen reagieren, beispielsweise unter Bildung von Rinnmanns-Grün aus Kobaltoxyd und Zinkoxyd oder unter Bildung von Aluminaten oder Chromiten des Kobalts.

¹⁾Engl. Pat. 12981 u. 12982/1913 u. 15668/1914; vgl. Journ. Soc. .Chem. Ind. 33, 797 (1914); 34, 1102 (1915).

weder die verwendeten Nitrate nicht frei von Alkalisalzen waren, oder, worauf wir auch schon hingewiesen haben, daß das Alkali aus den zum Arbeiten benutzten Glasgefäßen aufgenommen worden ist.

Was nun den Einfluß der Aktivierung mit Alkali auf die Lebensdauer der Kontakte angeht, so haben wir an früheren Stellen schon darauf hingewiesen, daß man sagen kann, je aktiver ein Kontakt durch das Alkali wird, um so kürzer ist die Zeit, innerhalb der er beträchtliche Kontraktion liefert. Ein weniger stark aktivierter Kontakt wird nicht so stark aktiv, behält aber seine Aktivität längere Zeit bei. Wahrscheinlich haben all diese Kontakte Produkte, bzw. deren Zersetzungsprodukte und wenn dieses Fassungsvermögen erschöpft ist, dann werden sie inaktiv. Am besten zeigen sich diese Verhältnisse bei den Versuchen über den Einfluß der Alkalimenge auf die Wirksamkeit von Eisen-Kupferkontakten (S. 384). Wir haben dort absichtlich mit geringen Kontaktmengen gearbeitet, um das Abklingen rascher beobachten zu können. Aus den Kurven, die den Verlauf der Kontraktion mit der Zeit zeigen, ist deutlich zu ersehen, daß der aktivste Kontakt am raschesten unwirksam wurde, während die weniger hoch aktivierten längere Zeit ihre Wirksamkeit behielten.

Diese Gesetzmäßigkeit gilt jedoch nur für eine bestimmte Temperatur. Kann man diese erniedrigen, so beobachtet man eine längere Dauer der Aktivität und damit scheinbar ein größeres Fassungsvermögen für adsorbierte Produkte.

Auch für diesen Fall, der später noch ausführlich besprochen wird, können wir hier schon einige Beispiele anführen. So gab der auf Seite 392 beschriebene Eisen-Kupferkontakt, dem 10% Glaspulver zugesetzt waren, bei verschiedenen Temperaturen den in Abb. 6 dargestellten Verlauf des Umsatzes, gemessen an der Kontraktion mit der Zeit. Man sieht aus den drei Kurven, daß bei 270° der Kontakt am raschesten abklingt, während er bei 250°. Das kommt offenbar daher, daß bei der niedrigen Temperatur die Zersetzungsprodukte, die aus dem zunächst Adsorbierten entstehen, entweder langsamer oder in geringerem Umfange sich bilden. Eine unzweifelhaft günstige Wirkung des Alkalis besteht in einer Gegenwirkung gegen die dauernde Vergiftung durch Schwefelverbindungen, sei es gegen solche, die mit dem Gas herangeführt werden, oder sei

es gegen solche, die aus manchen Stellen des Kontaktmaterials durch Wasserstoff freigemacht werden und dann die Neigung haben, hauchartig den ganzen Kontakt mit Schwefelmetall zu überziehen. Derartige Schwefelverbindungen werden, sobald sie im Gaszustand mit dem Alkali in Berührung kommen, wegfangen, dadurch wird der Kontakt vor Vergiftung geschützt, bis die Bindungsfähigkeit des beigemischten Alkalis erloschen ist.

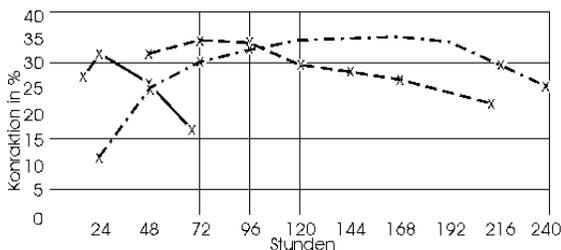


Abb. 6. Einfluß der Temperatur auf die Haltbarkeit des Kontakts.

Das Beispiel Tafel 36 zeigt deutlich diesen Einfluß des Alkalis, und zwar ließ sich der Kontakt um so öfter regenerieren, je mehr Alkali er enthielt, während ein Kontakt ohne Alkalizusatz schon in der dritten Betriebsperiode so gut wie keine Wirksamkeit zeigte. Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt:

Wassergas aus der Institutsleitung, das noch etwa 0.3g Schwefel pro 100cbm enthielt, wurde über einen normalen Eisen-Kupferkontakt (4:1) auf Stuttgarter Masse geleitet. Dieser kam in einer Schichtlänge von 5 cm zur Anwendung und enthielt im ersten Fall kein Alkali, im zweiten Fall 0.1% Kaliumcarbonat vom Gewicht der Oxyde (Eisen- und Kupferoxyd), und im dritten Fall 1.5% Kaliumcarbonat. Es wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. bei einer Temperatur von 250° gearbeitet.

Das Alkali hat aber, wie wir bereits früher ausführten (S. 384), noch einen anderen Einfluß auf die Wirkungsweise des Kontaktes. Durch die Aktivierung eines Kontaktes mit Alkali wird nicht etwa nur der Umsatz beschleunigt, aber das gegenseitige Verhältnis der entstehenden Produkte unberührt gelassen, sondern es entstehen unzweifelhaft mehr hochsiedende Produkte, als bei Abwesenheit von Alkali.

So gab z. B. Der auf Siete 392 beschriebene Eisen-Kupferkontakt, der durch Zusatz von 10% Glaspulver aktiviert war, etwa 35 g flüssige Kohlenwasserstoffe (Benzin und Öl), gegen verschwindende

Mengen (vielleicht 5 g pro cbm) bei einem bleichen Kontakt ohne Glaspulverzusatz.

Es entstehen zwar auch gelegentlich hochsiedende Produkte, wenn man nicht bewußt aktiviert hat. Dieser Umstand ist aber in derselben Weise zu erklären, wie die Beobachtung, daß Kontakte, die gar nicht aktiviert worden sind, doch überraschend wirksam sind. In beiden Fällen muß irgendwie Alkali in den Kontakt hineingekommen sein. Sei es aus dem verwendeten Rohmaterial oder aus den Wandungen der Gefäße in denen die Zubereitung des Kontaktes erfolgte.

Tafel 36.

Zusatz von Kaliumcarbonat %	Betriebs- periode	Höchstkontraktion		Kontraktion	
		%	nach Stdn.	%	nach Stdn.
keiner	1	19.1	17 ½	6.3	89
	2	10.0	96	4.0	168
	3	4.2	45	3.0	159
0.1	1	19.2	21	4.6	52
	2	10.5	48	5.3	78
	3	9.8	30	4.5	120
	4	9.6	27	4.6	78
	5	7.8	27	2.2	98
	6	6.0	50	2.3	128
	7	4.6	24	2.1	97
1.5	1	18.6	4	3.1	46
	4	19.3	3	4.8	48
	5	19.1	9	1.6	73
	6	27.3	7 ½	5.8	30
	7	17.0	23	2.4	96
	8	12.8	30	3.5	78
	10	8.6	26	4.6	48
	11	9.8	24	3.0	72
	12	9.2	15	3.0	55
	13	6.7	22	3.6	46

Wir haben im vorstehenden von den chemischen Bedingungen, die auf den Gang der Synthese Einfluß haben, über die Bedeutung des Gefäßmaterials und die Zusammensetzung des Kontaktes gesprochen. Es bleibt nur noch der Einfluß der Zusammensetzung des Gases zu erörtern. Wir haben meist mit Wassergas gearbeitet und die Ergebnisse schon eingehend beschrieben. Wenn

wir die damit erzielten Resultate mit denjenigen vergleichen, die wir mit kohlenoxydreicherem oder umgekehrt mit wasserstoffreichem Gas erhalten haben, so ergibt sich folgendes Allgemeinbild.

Sind die Gas kohlenoxydreicher als das Wassergas, so ist die erreichbare Kontraktion unter sonst gleichen Bedingungen niedriger und der Umsatz ist kleiner.

So gab ein Kontakt Eisen-Kupfer 1 : 1, der mit 10 % Magnesiumcarbonat vermischt war, bei 270° mit Wassergas eine Kontraktion von 27.4% und pro cbm Wassergas wurden erhalten: 8.7g Methan, 31.3g Gasol, 14.8g Benzin und 20g Öl. Wurde nun anschließend mit einem Kontakt ein Versuch mit einem Gas gemacht, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 2 : 1 enthielt, so fiel die Kontraktion unter sonst gleichen Bedingungen auf 20.2% und pro cbm Gas wurden dabei gebildet: 8.5g Methan, 18.9g Gasol, 10.9g Benzin; das gebildete Öl wurde, da der Versuch nur kurze Zeit ging, nicht gemessen, es scheint sich jedoch nur dem geringeren Umsatz entsprechend vermindert zu haben. Der Versuch wurde zu einer Zeit gemacht, als wir noch nicht alle Reaktionsbedingungen so beherrschten, wie wir es heute in der Lage sind. Immerhin kann man aber sagen, daß die Verwendung von kohlenoxydreichen Gasen wenigstens was den Umsatz anbelangt, nicht so günstig ist, wohl aber scheint sich das Verhältnis der flüssigen Kohlenwasserstoffe zum Gasol bei letzteren Gasen günstiger zu gestalten.

Analoge Beobachtungen haben wir dann auch bei einem Eisen-Kupferkontakt gemacht, der Eisen-Kupfer (4:1) enthielt und mit Glaspulver gemischt war. Die Versuchstemperatur betrug hier 250° und der Kontakt wurde einmal mit Gas betrieben, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 2 enthielt, dann mit Wassergas und dann auch mit einem wasserstoffreichem Gas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 2 aufwies. In Tafel 37 sind die Ergebnisse angeführt.

Tafel 37.

CO : H ₂	Kontraktion %	g pro cbm Ausgangsgas			
		Methan	Gasol	Benzin	Öl
2 : 1	21.5	1.8	16.7	13.9	17
1 : 1	31.4	15.4	48.4	13.8	20.3
1 : 2	24.6	13.4	55.7	14.6	ca. 17

Vergleicht man die Zahlen der Tafel 37, so sieht man deutlich, daß der Umsatz bei Verwendung von Wassergas am besten ist; sowohl mit kohlenoxydreichem Gas als auch mit Wasserstoffreichem Gas geht er zurück. Am günstigsten gestaltet sich das Verhältnis von flüssigen zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen bei dem kohlenoxydreichen Gas, am ungünstigsten ist es beim wasserstoffreichen Gas. In der Mitte steht das Wassergas; allerdings gilt das wieder nur, wenn man bei derselben Temperatur arbeitet. Nun haben wir gefunden, daß man mit wasserstoffreichem Gas unter sonst gleichen Bedingungen und besonders mit einem gleich aktiven Kontakt bei wesentlich niedrigeren Temperaturen arbeiten kann. Unter diesen Bedingungen wird dann allerdings auch bei wasserstoffreichem Gas das Verhältnis der flüssigen zu den gasförmigen Kohlenwasserstoffen wieder günstiger werden, während man beispielsweise bei Wassergas eine Reaktionstemperatur von 250° einhalten muß, um die übliche Kontraktion von 30% zu erreichen, kann man bei wasserstoffreichem Gas bis auf 225° heruntergehen, allerdings muß man dabei in folgender Weise arbeiten:

Man bringt die Reaktion bei 250° mit Wassergas in Gang und sobald die Kontraktion nicht weiter zunimmt, senkt man die Temperatur z. B. auf 225° . Wollte man sofort bei 225° arbeiten, so wird der Kontakt beim Betreiben mit Wassergas nicht aktiv und auch bei 235° zeigt er nur geringe Aktivität. Bei wasserstoffreichem Gas ist der Umsatz, besonders wenn man über das Verhältnis von Kohlenoxyd : Wasserstoff = 1:2 hinausgeht, geringer als bei Wassergas. Die Lebensdauer der Kontakte ist jedoch bei wasserstoffreichem Gas größer als bei Wassergas und die anfallenden Öle und das feste Paraffin werden auf viel längere Zeit hinaus farblos gewonnen. Die Versuche mit wasserstoffreichem Gas haben wir dann hauptsächlich mit einem solchen durchgeführt, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1:4 enthielt. Ein derartiges Gasmisch kann nämlich leicht durch Umsetzung der im Kokereigas vorhandenen Kohlenwasserstoffe, insbesondere des Methans, mit Wasserdampf in einer Art Wassergas prozess hergestellt werden. Dieses sogenannte „Koksofenwassergas“ soll für ca. 0.9 Pfg. Pro cbm zu gewinnen sein.

Es zeigt sich nun, daß die Kohlenwasserstoffsynthese mit einem solchen Gas ebenso gut geht, wie mit gewöhnlichem Wassergas. Wegen des geringeren Kohlenoxydgehaltes sind zwar die Umsätze niedriger als bei Wassergas, in anderer Beziehung ergeben sich

aber wesentliche Vorteile, insbesondere was die Dauer einer Betriebsperiode anbelangt. Da diese bei einem solchen Gas wesentlich größer ist als bei Wassergas, so kann dies verschiedenen Ursachen haben. Einerseits kann der Kontakt um so länger betrieben werden, ohne eine Regeneration nötig zu haben, je niedriger die Versuchstemperatur ist, andererseits kann aber auch der große Wasserstoffüberschuß die Bildung von Zersetzungsprodukten hintanhaltend, wodurch die Lebensdauer des Kontaktes ebenfalls verbessert wird.

So gab z. B. Ein Eisen-Kupfer- (4:1) Kontakt auf Stuttgarter Masse, bei einer Schichtlänge von 30 cm mit Wassergas bei 250° betrieben, durchschnittlich eine Kontraktion von 30%, wobei nach 70 — 80 Stunden wegen des starken Abfalles der Kontraktion eine Regeneration mit Luft sich als nötig erwies. Ein gleicher Kontakt, mit wasserstoffreichem Gas betrieben ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1:4$), wurde in der schon geschilderten Weise bei 250° in Gang gebracht, wobei eine Kontraktion von 19.1% gemessen wurde. Hierauf wurde die Temperatur auf 235° gesenkt, dabei stellte sich eine Kontraktion von 13.8% ein, die nach einigen Tagen sich noch auf 16.7% erhöhte. In der 300. Betriebsstunde wurde die Temperatur dann noch weiter bis auf 225° gesenkt. Die Kontraktion war nunmehr 13% und stieg auch bei dieser Temperatur nach einigen Tagen noch auf 16.4% an. Insgesamt konnte der Katalysator 1150 Stunden in Betrieb gehalten werden, nach welcher Zeit immer noch 11% Kontraktion (bei 225°) gemessen wurde. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Wassergas, wurde mit wasserstoffreichem Gas außer Kohlensäure auch Wasser als Reaktionsprodukt erhalten.

Wir haben dann die Versuche mit wasserstoffreichem Gas (Kohlenoxyd : Wasserstoff = 1:4) weiter fortgesetzt und dabei kurze Kontaktschichten (5 cm) zur Anwendung gebracht, um die entstehenden Verhältnisse rascher überblicken zu können, Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, eine mit einem Pulverkontakt, und eine zweite mit einem Steinchenkontakt. In beiden Fällen wurden verschiedene Mengen von Kaliumcarbonat zugesetzt und zwar wurden diese direkt in die Nitratschmelze eingetragen. Wegen der größeren Menge an aktivem Material war die Dauer einer Betriebsperiode bei den Pulverkontakten größer, als bei den Steinchenkontakten.

Die Kontakte wurden bei 250° mit dem wasserstoffreichem Gas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. in Gang gebracht und nach Erreichung der Höchstkontraktion die Temperatur auf 225 bis 230° gesenkt. In Tafel 38 sind die wichtigsten Versuchsergebnisse angeführt.

Zu den Versuchen wäre folgendes zu bemerken:

Die Steinchenkontakte ohne Zusatz von Alkali ließen sich nur schlecht regenerieren. Etwas besser verhielten sich die mit

Alkali imprägnierten Steinchenkontakte; am besten ließ sich der mit 0.2 und 0.4% Kaliumcarbonatzusatz regenerieren. Die Pulverkontakte ließen sich gut regenerieren. Die Aktivität der ersten Periode wurde zwar im allgemeinen nicht wieder erreicht. In den weiteren Betriebsperioden waren die Kontakte jedoch immer noch aktiv. So wurde z. B. Der Pulverkontakt mit 0.4% Kaliumcarbonatzusatz während sechs Betriebsperioden untersucht und gab dann

Tafel 38.

K ₂ CO ₃ - Zusatz %	250°	225° — 230°			
	Höchstkon- traktion%	Höchstkon- traktion %	Gesam- tbetriebs- stunden	Endkon- traktion %	Ölausbeute g während einer Betriebsperiod
Steinchenkontakt					
0	20.0	12.2	213	7.2	3.0
0.2	15.7	7.8	206	4.5	2.4
0.4	20.0	13.0	212	4.3	3.1
0.6	15.5	6.7	145	3.0	2.0
Pulverkontakt					
0	8.8	7.9	300	4.2	1.1
0.2	16.5	8.9	295	5.4	3.8
0.4	20.5	12.0	300	7.5	9.0
0.6	14.4	13.3	166	6.0	4.6

in der letzten Periode immer noch eine Höchstkontraktion von 8.3%, allerdings hatte sich in diesem Stadium die Ölausbeute schon beträchtlich vermindert. Insgesamt war dieser Kontakt etwa 1000 Stunden in Betrieb gewesen. Das allmähliche Unwirksamwerden dieses Kontaktes muß wohl auf eine Vergiftung zurückgeführt werden, die sich bei der geringen Kontaktmenge schnell bemerkbar macht.

Interessant war eine Untersuchung der gebildeten öligen Reaktionsprodukte auf einen Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Von den während einer Betriebsperiode gebildeten Ölen wurden die Jodzahlen bestimmt. In Tafel 39 sind die ermittelten Werte angeführt.

Man sieht, daß der Prozentgehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen in dem Öl mit dem Alkaligehalt des Kontaktes ansteigt, und zwar sowohl beim Steinchenkontakt als auch beim Pulverkontakt. Daß beim Steinchenkontakt bei gleichem Kalium-

carbonatzusatz mehr ungesättigte Kohlenwasserstoffe als beim Pulverkontakt gebildet werden, ist wohl darauf zurückzuführen, daß der Steinchenkontakt schon an und für sich durch gewisse Alkalimengen, aus dem Träger stammend, aktiviert ist. Wir haben auch gelegentlich anderer Versuche die Jodzahlen von Ölen bestimmt, die mit Wassergas an dem normalen Eisen-Kupferkontakt erhalten wurden. Hier ergaben sich durchschnittlich etwas höhere Werte, so daß man wohl behaupten kann, daß aus wasserstoffreichem Gas weniger ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet werden als aus Wassergas.

Tafel 39.

Zusatz von K_2CO_3 %	Jodzahl	
	Steinchenkontakt	Pulverkontakt
0.0	26.6	11
0.2	29.4	21
0.4	35.8	36
0.6	43.9	38

Hier sollen auch einige Versuche mit wasserstoffreichem Gas unter Verwendung von Kobaltkatalysatoren Erwähnung finden. Auch hier kann und muß man mit der Temperatur wesentlich niedriger gehen als bei Wassergas, da sonst die Reaktion hauptsächlich in der Richtung der Methanbildung verläuft. So wurde z. B. Mit dem auf Seite 358 beschriebenen Kobaltchromoxydkatalysator, auf Asbest aufgetragen, mit Wassergas bei 270° die dort angeführten Resultate erhalten, die zeigen, daß sich erhebliche Mengen von höheren Kohlenwasserstoffen gebildet hatten. Wurde derselbe Katalysator mit einem Gas, bestehend aus 1 Teil Kohlenoxyd und 3 Teilen Wasserstoff, bei wesentlich niedriger Temperatur, nämlich 250° betrieben, so erhielten wir folgendes Reaktionsgas: (In Volumprozenten): 4.4 CO_2 , 0.0 s. K. W., 1.2 CO , 21.2 H_2 , 64.0 CH_4 , 0.0 höhere Kohlenwasserstoffe, 9.2 N_2 . Die Kontraktion betrug bei dieser Temperatur 38%. Das Gas roch nach Benzin und Petroleum und es waren kleine Öltröpfchen zu beobachten.

Wir haben dann später die Versuche mit einem Kobalt-Kupferkontakt (9:1), auf Stuttgarter Masse Aufgetragen, wiederholt. Das Ausgangsgas enthielt Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1:4. Die Kontaktlänge betrug 30 cm. Die Versuchsergebnisse sind in Tafel 40 aufgeführt.

Tafel 40.

Temp°C	Strömungs- geschwindig- keit 1/Std.	Kontrak- tion %	Zusammensetzung des Reaktionsgases in Volum-Prozenten					
			CO ₂	s.K.W.	CO	H ₂	C _n H _{2n+3}	n
223	4	65.5	0.6	0.2	0.0	46.3	39.6	1.35
223	9	22.7	3.4	0.4	13.0	73.4	2.4	2.35
203	4	15.7	2.6	0.5	14.5	75.4	1.4	2.40

Bei 200° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 1/Std. wurden bei einer Kontraktion von 16% pro cbm Ausgangsgas ermittelt: 1.7g Methan, 19.0g Gasol, 6.6g Benzin und 3.3g Öl. Wie aus Tafel 40 hervorgeht, werden um so mehr höhere Kohlenwasserstoffe gebildet, je niedriger die Reaktionstemperatur gewählt wird. Als fünftigste Temperatur, bei der noch gute Umsätze zu erzielen waren wurde 200° festgestellt. Bei derselben Temperatur bemerkt man, daß sich das Verhältnis von methan zu höheren Kohlenwasserstoffen zugunsten der letzteren verschiebt, wenn man die Strömungsgeschwindigkeit erhöht. Der Kontakt gab nach 78 Betriebsstunden immer noch gute Kontraktion und die anfallenden öligen Produkte waren immer noch farblos.

Spätere Versuche, unter denselben Bedingungen durchgeführt, zeigten dann, daß man bei den Kobalt kontakten mit wasserstoffreichem Gas bis zu 190° heruntergehen kann und noch gute Umsätze erzielt.

Ganz analoge Verhältnisse wie beim Kobalt herrschen auch beim Nickel. Auch hier wird aus wasserstoffreichem Gas ausschließlich Methan erhalten, wie ja auch die Versuche von Sabatier und Senderens und vielen anderen Bearbeitern dieses Gebietes zeigen. Nur durch ganz erhebliche Aktivierung des Nickels, die es gestattet, mit der Reaktionstemperatur sehr weit herunterzugehen, kann man auch bei wasserstoffreichem Gas die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen beobachten. Wir möchten uns begnügen, hier auf die früher beschriebenen Versuche hinzuweisen (S. 362).

Außer mit Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen Verschiedener Zusammensetzung kann man auch Leuchtgas, Gichtgas oder Generatorgas für die Synthese von Erdölkohlenwasserstoffen benutzen. Erstes Erfordernis ist auch hier, die Be seitigung der Schwefelverbindungen. Außerdem ist es auch bei dem wasserstoffarmen Gas, wie Gichtgas, absolut notwendig, einen Teil des darin enthaltenen Kohlenoxyds mit Wasserdampf zu Methan umzusetzen und die entstandene Kohlensäure zu entfernen. Beim Leuchtgas ist es zweckmäßig, das vorhandene Methan mit Wasserdampf zu Kohlenoxyd und Wasserstoff umzusetzen. Man kann es aber auch mit Wassergas mischen und erhält dann wasserstoffreiches Gas. Der Methangehalt stört in diesem Falle nicht. Wir haben mit den soeben erwähnten Gasen zahlreiche Versuche ausgeführt. Im nachfolgenden sollen nur einige Beispiele angegeben werden.

Gichtgas von folgender Zusammensetzung (in Volumprozenten): 7.1 CO₂, 0.3 O₂, 21.4 H₂, 57.0 N₂ wurde durch Wasser, das eine Temperatur von 48° hatte, geleitet, wobei es etwa 11 Volumprozent Wasserdampf aufnahm. Dieses Gas strich dann bei 250° über einen normalen Eisen-Kupferkontakt (4:1), auf Stuttgarter Masse aufgebracht, und hier setzte sich ein Teil des Kohlenoxyds mit dem Wasserdampf zu Kohlensäure und Wasserstoff um. Das Reaktionsgas hatte folgende Zusammensetzung in Volumprozenten: 18.5 CO₂, 0.2% Sauerstoff, 15.5 Kohlenoxyd, 12.5 Wasserstoff und 53.5 Stickstoff. Die Kohlensäure wurde dann durch Kalilauge herausgenommen und das kohlenstofffreie Gas über einen normalen Eisen-Kupferkontakt auf Stuttgarter Masse bei 250° mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. geleitet. Die Kontaktlänge betrug 30 cm. Es wurde eine Kontraktion von 8.3% beobachtet. Pro cbm angewandtes Gichtgas wurden gebildet: 4.1g Methan, 16.0g Gasol, 1.8g Benzin; die Ölbildung war äußerst gering. Wir haben dann auch Versuche mit anderen Kontakten durchgeführt, besonders mit solchen, die alkalisiert waren. Hier wurde z. B. Bei 270° pro cbm Ausgangsgas erhalten: 6.9g Methan, 3.9g Gasol und 3.8g Benzin. Die Alkalisierung scheint die Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Benzin zu begünstigen.

Zum Umwandeln eines Teiles Kohlenoxyd im Gichtgas in Kohlensäure und Wasserstoff benutzten wir in vielen Fällen unseren normalen Eisen-Kupferkontakt (4:1), auf Stuttgarter Masse aufgebracht. Wir arbeiteten dann bei Temperaturen bis 320°. Gut bewährt hat sich auch die Kombination Eisen-Chromoxyd, die aus der Patentliteratur bekannt ist. Wir stellten den Kontakt her durch Zusammenschmelzen und Verglühen von Eisen- und Chromnitrat (Atomverhältnis Fe:Cr = 1:2). Der Kontakt setzte schon bei 250° den zum Gichtgas zugesetzten Wasserdampf um. Um rascher arbeiten zu können, erhöhten wir die Temperatur auf 325°, die für Versuche im üblichen Laboratoriumsmaßstab vollständig ausreicht, um mit genügender Geschwindigkeit arbeiten zu können.

Außer mit Eisenkatalysatoren versuchten wir auch mit Kobaltkatalysatoren die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus umgewandeltem Gichtgas. In einigen Fällen wurde mit einem solchen Gas ohne Herausnahme der Kohlensäure gearbeitet, in anderen Fällen nahmen wir diese durch Kalilauge heraus. Ein normaler Kobalt-Kupferkontakt (9:1) auf Stuttgarter Masse gab bei 220° unter Verwendung von kohlenstofffreiem umgewandeltem Gichtgas pro cbm Reaktionsgas: 6.9g Methan, 6.5g Gasol, und 3.8g Benzin. Öl wurde nur in Spuren gebildet. Schlechtere Resultate wurden erhalten, wenn die Kohlensäure aus dem umgewandelten Gichtgas vor der Katalyse nicht entfernt worden war. Ebenso verliefen auch die Versuche, die mit angefeuchtem Gichtgas durchgeführt wurden und bei denen die Umwandlung und die Synthese an einem und demselben Eisen-Kupferkontakt erfolgen sollte.

Wir haben bereits auf die Versuche mit wasserstoffreichem Gas hingewiesen, wie es durch die Umwandlung von Kokereigas mit Wasserdampf erhalten werden kann. Wir haben dann auch versucht, wie die Synthese bei Anwendung eines Gemisches von Wassergas und Kokereigas sich gestaltet. Das aus der städtischen Leuchtgasleitung entnommene Leuchtgas, das ja gereinigtes Kokereigas darstellt, hatte folgende Zusammensetzung (in Volumprozenten): 2.7 CO₂, 2.1 s.K.W., 0.7 O₂, 6.4 CO, 52.4 H₂, 23.1 CH₄, 12.6 N₂.

Wir arbeiteten mit einem Gemisch von 1.2 Teilen Kokereigas und 1 Teil Wassergas. Das Mischgas hatte folgende Zusammensetzung (in Volumprozenten): 3.0 CO, 50.5 H₂, 11.5 CH₄, 8.6 N₂.

Der verwendete Eisen-Kupferkontakt (4:1) auf Stuttgarter Masse war in der Drehtrommel hergestellt worden und war an und für sich nicht besonders aktiv. Die Schichtlänge betrug 30 cm. Die Temperatur betrug anfänglich 250°, bei der eine Kontraktion von 15% gemessen wurde; es bildet sich viel Wasser, Öl jedoch nur spurenweise. Wir senkten dann die Temperatur auf 240° und nach 95 Betriebsstunden wurden bei einer Kontraktion von 13.2% pro cbm Mischgas erhalten: 94.7 Methan, 31.2 Gasol, 8.9g Benzin, 2.3g Öl. Wir setzten den Versuch insgesamt 473 Stunden fort und erhielten zuletzt bei einer Reaktionstemperatur von 230° noch 9.1% Kontraktion. In einem zweiten Versuch, der bei 225° durchgeführt wurde, mit einem Mischgas von 3 Teilen Kokereigas und 2 Teilen Wassergas wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Es bildete sich pro cbm Mischgas 2.9g Öl.

Dann haben wir auch gelegentlich einen Versuch mit einem Gemisch von Wassergas und Wasserdampf ausgeführt, und zwar

wurden 11% Wasserdampf dem Wassergas zugesetzt. Es kam ein Eisen-Kupferkontakt (4:1) auf Stuttgarter Masse in einer Schichtlänge von 30 cm zur Anwendung. Mit Wassergas allein gab der Kontakt bei 250° eine Kontraktion von 35%. Nachdem auf das wasserdampfhaltige Gas umgestellt war, fiel sie auf 28.8% und pro cbm angewandtes Wassergas (trocken gerechnet) wurden erhalten: 8.5g Methan, 25.1g Gasol, 2.7g Benzin. Es bildete sich auch etwas farbloses Öl. Der Versuch wurde in der Absicht durchgeführt, durch den Zusatz von Wasserdampf die Paraffinbildung zu unterdrücken. Dies wurde jedoch nicht erreicht. Nach längerem Betrieb bildete sich auch hier Paraffin und das entstandene Öl fiel allmählich gelb an.

Bei einem Versuch, bei dem zu dem Wassergas 5% Propan zugesetzt wurde, sollte geprüft werden, ob sich dadurch die Gasolbildung verdrängen läßt. Propan wurde gewählt, weil dieser Kohlenwasserstoff der Hauptbestandteil des Gasols ist. Anregung zu dem Versuch gab eine Beobachtung, die bereits beschrieben ist, nämlich daß bei dem Versch mit sehr langer Schichtlänge, bei dem aus den verschiedensten Teilen des Kontaktes Gasproben genommen wurden, zu bemerken war, daß sich die Menge des Gasols bei dem weiteren Übergang des Gases über frischen Kontakt kaum vermehrte, während die Benzinmenge noch stark zunahm.

Das Wassergas-Propangemisch wurde über einen normalen Eisen-Kupferkontakt auf Stuttgarter Masse (Schichtlänge 30 cm) bei 250° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. geleitet. Mit Wassergas allein gab der Kontakt nach 44 Stunden eine Kontraktion von 28.4% und lieferte pro cbm Ausgangsgas 7.6g Methan, 25.3g Gasol, 9.0g Benzin und etwa 20g Öl.

Wurde dann der Kontakt mit propanhaltigem Gas betrieben, so ging die Kontraktion auf 24.4% zurück und pro cbm Ausgangsgas wurde erhalten: 1.3g Methan, 111.6g Gasol, 5.5g Benzin. Die Ölbildung war so wie bei dem propanfreien Gas.

Aus den Versuchsergebnissen kann man schließen, daß ein Zusatz von Propan die Bildung von Gasol nicht zurückdrängt.

Hier soll auch noch ein Versuch angeführt werden, der mit einem Gemisch von gleichen Teilen Wassergas und Stickstoff zur Durchführung kam.

Als Kontakt wurde Kobalt-Chromoxyd in Pulverform angewandt (das Gewichtsverhältnis von Co:Cr war 1:1). Die Schichtlänge des Kontaktes betrug 20 cm; es wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 5.5 l/Std. gearbeitet bei einer Reaktionstemperatur von 270°. Die Höchstkonzentration betrug 17.8% und das Reaktionsgas hatte dabei folgende Zusammensetzung (in Volumprozenten):

7.1g CO₂, 0.7 s.K.W., 11.2 CO, 22.0 H₂, 1.7 C_nH_{2n+2} (n = 1.94). Wurde der

Kontakt hierauf unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit Wassergas betrieben, so wurde eine Kontraktion von 31.5% gemessen und das Reaktionsgas enthielt (in Volumprozenten): 11.8 CO₂, 1.4 s.K.W., 0.4 O₂, 33.4 CO, 42.5 H₂, 4.2 C_nH_{2n+2} (n = 1.48).

Der Versuch zeigt, daß auch bei dem verdünnten Gas die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe stattgefunden hatte, daß jedoch der Umsatz entsprechend zurückgegangen war.

b) Einfluß der Temperatur.

Bezüglich des Einflusses der Temperatur auf die Reaktion haben die Versuche unsere schon zu Anfang gewonnene Auffassung bestätigt, daß für die Erdölsynthese aus Wasserstoff und den Oxyden des Kohlenstoffs die Temperatur niedriger sein muß als für die Synthese des Methans. Man kann weiter sagen, daß die optimale Temperatur nicht für jede Kontaktart die gleiche ist und auch nicht für jede Gaszusammensetzung. Über den letzten Punkt haben wir uns schon auf Seite 436 eingehend geäußert.

Bezüglich der optimalen Temperatur für die verschiedenen Kontakte läßt sich sagen, daß sie durchweg bei den Kobaltkontakten niedriger liegt als bei den Eisenkontakten, und zwar etwa 20 — 30°. Für Nickelkontakte liegt sie noch niedriger. Im übrigen hat sich aber Nickel nach den bisherigen Erfahrungen nicht als ein geeigneter Katalysator für die Bildung wesentlicher Mengen höherer Kohlenwasserstoffe erwiesen. Was nun die optimale Temperatur bei den verschiedenen Eisenkontakten angeht, so kann sie bei kupferhaltigen niedriger gewählt werden als bei solchen aus reinem Eisen. Allgemein kann man sagen, je niedriger man die Temperatur wählen kann, um so vorteilhafter ist dies für die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen und für die Haltbarkeit des Kontaktes. Wie wir im vorhergehenden Abschnitt ausgeführt haben, kann man bei wasserstoffreichem Gas die Reaktionstemperatur stärker senken als bei gewöhnlichem Wassergas. Alle Faktoren, die für die Temperatursenkung günstig sind, sind also auch für die Synthese von Vorteil. Umgekehrt haben all unsere Versuche erwiesen, daß, wenn man mit der Temperatur hochgeht, man an Stelle der Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen schließlich nur eine solche von Methan beobachtet. Außerdem tritt auch leicht ein Zerfall des Kohlenoxyds ein. Ein Versuch, der schon zu Beginn der systematischen Bearbeitung dieses Gebietes gemacht worden ist, soll diese Behauptungen erhärten.

Der Versuch wurde mit einem Eisen-Kupferkontakt (1:1) in Pulverform ausgeführt, der in einer Schichtlänge von 30 cm zur Anwendung kam. Es wurde bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet, und zwar durchweg bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2.2 l/Std. Es wurden dann die in Tagel 41 angeführten Ergebnisse erzielt.

Tafel 41.

Temp. °C	Kontraktion %	Zusammensetzung des Reaktionsgases in Volum-Prozenten					
		CO ₂	s.K.W.	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	n
250	20.8	10.9	0.1	34.3	42.6	2.9	2.06
300	27.8	22.7	0.9	18.3	46.2	5.9	1.40
350	39.4	32.3	0.8	4.7	46.4	8.1	1.33
400	45.6	25.5	0.1	7.8	44.6	12.7	1.09

Es ist deutlich zu ersehen, daß mit steigender Temperatur die durchschnittliche Zusammensetzung der gebildeten Kohlenwasserstoffe sich immer mehr der des Methans nähert, so daß bei Temperaturen über 400° nurmehr ausschließlich Methan entsteht. Auch bei den Kobaltkontakten haben wir den Einfluß der Temperatur auf die Menge der entstehenden höheren Kohlenwasserstoffe exakt feststellen können. Es sei hier auf das Seite 400 bereits ausführlich zur Darstellung gebrachte Zahlenmaterial verwiesen, aus dem deutlich zu ersehen ist, daß die Bildung von Methan mit fallenden Temperaturen immer mehr abnimmt, vor allem wenn man die Zahlen vergleicht, die sich nach derselben Betriebszeit während einer Betriebsperiode ergeben. In dem Maße wie die Methanbildung zurückgeht, nimmt die Bildung von Benzin und Öl zu.

Die Benutzung möglichst aktiver Kontakte gewährleistet die Anwendung niedriger Temperaturen. Die dadurch erzielte und schon erwähnte längere Haltbarkeit der Kontakte erklärt sich daraus, daß offenbar bei diesen niedrigen Temperaturen adsorbierte hochsiedende Bestandteile nicht mehr so schnell zerfallen und die Katalyse störende Rückstände auf der Kontaktoberfläche erzeugen. Auf diese Verhältnisse werden wir in einem späteren Kapitel, das sich mit der Haltbarkeit der Kontakte beschäftigt, noch genauer eingehen. Es soll hier nur ein Beispiel angeführt werden.

So dauerte bei einem Eisen-Kupferkontakt mit Glaspulverzusatz (vgl. S. 392) eine Betriebsperiode bei 270° nur

66 Stunden lang, während bei 250° der Kontakt 210 Stunden und bei 245° 240 Stunden betrieben werden konnte. Ein ähnlicher Kontakt mit Aluminatzusatz (vgl. S. 395) hielt bei 230° eine Betriebsdauer von 430 Stunden aus, wobei zuletzt immer noch eine Kontraktion von 21.4% gemessen wurde.

Über die Temperaturverteilung im arbeitenden Kontakt haben wir ebenfalls Versuche angestellt. Nachdem wir im Vorstehenden gezeigt haben, daß man durch die geeignete Wahl des Aluminiumblocks eine gleichmäßige Temperaturverteilung an der äußeren Wand des den Katalysator enthaltenden Glasrohres erzielen kann und dann bei geeigneter Gaszusammensetzung und einer guten Aktivität des Kontaktes mit recht niedrigen Temperaturen

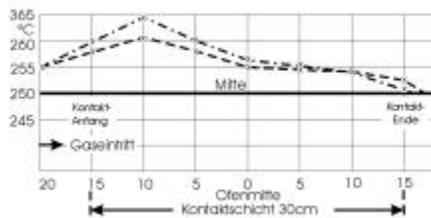


Abb. 7. Temperaturverteilung im Kontakt. — Temperatur im Al-Block,
 — — Temperatur im Kontaktrohr bei 4 l/Std., — · — Temperatur im Kontaktrohr bei 8 l/Std.

Auskommt, möchten wir nicht unerwährend des Arbeitens keineswegs so gleichmäßig ist, wie man aus der gleichmäßigen Blocktemperatur schließen könnte. Die Wärmetönung der Reaktion ist, wie später ausführlich erörtert werden wird, stark exotherm. Führt man durch das Reaktionsrohr ein dünnes Glasröhrchen hindurch, das an den beiden Enden aus dem Gummistopfen Austritt, und zieht durch dieses Glasröhrchen ein Thermoelement derart, daß die Lötstelle zunächst in der Mitte liegt, der eine Schenkel rechts und der andere links aus dem Glasrohr herausragt, so hat man eine bequeme Einrichtung, die es gestattet, sich ein ungefähres Bild über den Temperaturverlauf im Kontakt zu machen. Es genügt, die Lötstelle des Thermoelements hin und her zu ziehen, um sich zu überzeugen, daß die Temperatur parallel geht mit der Blocktemperatur. Diese nimmt beispielsweise einen Verlauf, wie er aus der Kurventafel Abb. 7 ersichtlich ist.

Der Versuch wurde mit einem wirksamen Eisen-Kupfer-Pulverkontakt mit Zusatz von Aluminat (vgl. S. 395) durchgeführt, und zwar wurde eine Strömungsgeschwindigkeit von 4 und 8 l/Std. angewandt. Die Messung erfolgte nach 25 Betriebsstunden bei beiden Versuchen kurz hintereinander. Bei 8 Liter Strömungsgeschwindigkeit ergab sich eine noch etwas stärkere Temperatursteigerung als bei 4 Liter Strömungsgeschwindigkeit. Maximal betrug die Temperaturdifferenz bei der niedrigeren Strömungsgeschwindigkeit 11.5° gegenüber der Blocktemperatur. Die Stelle der höchsten Temperaturdifferenz und somit auch der heftigsten Reaktion war 10 cm von der Ofenmitte und 5 cm vom Beginn der Kontaktschicht entfernt.

Noch umfangreichere Versuche über die Temperatursteigerung während der Reaktion wurden dann mit einem Kobalt-Kupferkontakt (9:1) in Pulverform durchgeführt. Dieser kam in einer Schichtlänge von 20 cm zur Anwendung.

Auch in der Reduktionsperiode findet ein beträchtlicher Temperaturanstieg statt, der sich in Form einer Welle durch das ganze Reaktionsrohr hindurchzieht; bei den erwähnten Versuchen mit dem Kobaltkontakt wurden während der Reduktionsperiode in der Mitte des Rohres Temperaturdifferenzen bis zu 55° gegenüber der Blocktemperatur gemessen.

In Tafel 42 sind dann die Beobachtungen angeführt, die zwischen der 18. und 330. Betriebsstunde gemacht worden sind. Die angegebenen Zahlen sind Differenzen zwischen der Temperatur im Kontaktrohr und der Blocktemperatur. Das Maximum der Temperatur-

Tafel 42.

Zeit Stunde	Cm Abstand von der Mitte					
	10	8	5	Mitte	5	10
17	8°	—	18°	14.5°	5.5°	3°
24	—	13°	17°	12.5°	8°	2.5°
41	7°	—	14°	11°	7°	6°
65	6.5°	—	13°	11.5°	9°	7.5°
88.5	4.5°	7°	11°	11.5°	9°	7°
112	6°	8°	12.5°	12.5°	9°	7.5°
116.5	7°	8.5°	12°	12°	9°	7.5°
209.5	7°	7°	11°	11°	9.5°	9.5°
256	4.5°	5.5°	8°	8°	7°	6°
330	4°	5°	6°	6°	6°	6°

erhöhung befand sich zuerst etwa 7 cm von der Mitte des Ofens entfernt und rückte im Laufe der Betriebsperiode immer mehr gegen die Mitte, wobei die Differenz

zwischen der Temperatur des Kontaktes und der Blocktemperatur immer kleiner wurde.

Analog waren die Verhältnisse bei dem Eisen-Kupferkontakt. Auch hier rückte die Zone der maximalen Temperaturdifferenz immer mehr gegen die Mitte resp. Gegen das Ende der Kontaktschicht und wurde immer breiter; die Differenz gegenüber der Blocktemperatur wurde immer kleiner.

Hieraus geht hervor, daß offenbar die Aktivität der einzelnen Kontaktstellen, wenn sie eine Zeitlang die Synthese bewerkstelligt haben, nachläßt und daß nur mehr mehr oder weniger verbrauchte Gas an die folgenden Kontaktstellen gelangt, die nun dort eine größere Temperaturerhöhung verursachen. Dies Verhalten geht durchaus parallel mit unseren Beobachtungen, daß die Kontakte nur eine bestimmte Zeit wirksam sind und dann infolge Lähmung an Kontraktion einbüßen. Dieses dürfte dann eintreten, wenn das Temperaturmaximum am Austrittsende des Kontaktrohres angelangt ist. Wird hierauf der Kontakt mit Luft regeneriert und wieder in Betrieb genommen, so wiederhold sich nachher das gleiche Spiel.

Wegen dieser Verhältnisse glaubten wir zu einer größeren Wirksamkeit des Kontaktes zu gelangen, wenn wir die übrigen Stellen des Rohres stärker heizen würden. Wir konstruierten zu diesem Zweck einen Segmentofen¹⁾, der es ermöglichte, die Kontaktzonen, die weniger reagierten und daher geringere Temperaturen hatten, durch stärkeres Heizen auf dieselbe Temperatur zu bringen wie die Zonen der stärksten Reaktion. Wir erreichten dadurch, daß an allen Stellen des Kontaktes dieselbe Temperatur herrschte. Wir beobachteten jedoch, daß die Reaktion bei dieser Versuchsanordnung sich genau so gestaltete wie in dem Ofen, bei dem ein Ausgleich der Temperatur im Kontakt nicht vorgenommen wurde.

Wir haben mit demselben Segmentofen auch den Versuch in der Weise durchgeführt, daß wir vom Eintrittsende zum Austrittsende die Blocktemperatur allmählich erhöhten, und zwar von 250° auf 270°. Auch bei dieser Versuchsanordnung zeigte sich keine wesentliche Änderung in dem Reaktionsverlauf gegenüber dem in der üblichen Weise durchgeführten Versuch.

¹⁾ Brennstoff-Chemie 8, 323 (1927).

Daß die von uns mit dem Thermoelement in den dünnen Glasröhrchen gemessenen Temperaturen an den Stellen, an denen der Kontakt wärmer als der Block war, richtig sind, behaupten wir nicht; im Gegenteil, sie sind sicher bedeutend zu niedrig. Welch hohe Temperaturen an den Reaktionsstellen auf Grund der Reaktionswärme, der spezifischen Wärme des Kontaktes und des Gases erreicht werden können, darüber werden wir an einer spätern Stelle wo wir über die Wärmetönung des Prozesses reden werden, ausführlich eingehen.

c) Einfluß der Kontaktmenge und der Schichtlänge.

Wir haben die Beobachtung gemacht, wenn wir 30 cm lange Schichten aus Pulverkontakt anwenden, daß dann eine sehr viel längere Zeit verstreicht, ehe die Reaktion abfällt und eine Regenerierung des Kontaktes notwendig wird, als wenn wir weniger Kontakt anwenden. Letzteres kann in der Weise geschehen, daß wir entweder den Kontakt in derselben Schichtlänge, aber nicht mehr den vollen Durchschnitt des Rohres ausfüllend benützen, oder ihn auf Träger, z. B. Stuttgarter Masse, aufbringen, so daß zwar der Kontakt den Rohrquerschnitt erfüllt, dabei aber nur zum geringen Teil eigentliche aktive Kontaktmasse vorhanden ist; oder man kann selbstverständlich eine an und für sich kürzere Kontaktschicht wählen.

Diese Beobachtungen erklären sich zwanglos dadurch, daß bei gegebener Strömungsgeschwindigkeit die Absättigung des Kontaktes durch die Rückstände der hoch siedenden Produkte eine einfache Funktion der Kontaktmenge ist. Je mehr Kontakt vorhanden ist, desto länger dauert es, bis die ganze Kontaktschicht in der beschriebenen Weise gelähmt wird. So erklärt es sich auch, daß kürzere Schichten von Pulverkontakten, die bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit etwa denselben Umsatz herbeiführen wie die 30 cm langen Schichten, nach entsprechend kürzerer Zeit ihre Wirksamkeit verlieren. Bei Kontaktschichten, die nicht den ganzen Querschnitt des Rohres erfüllen, oder solche die auf Träger aufgebracht sind, schreitet gegenüber Pulverkontakten die Lähmung wegen der veringerten aktiven Materialmenge rascher durch das Rohr fort, so daß gesagt werden darf, daß die Wirkungsdauer eines Kontaktes annähernd proportional seiner Menge ist, Natürlich gild dies bloß cum grano salis. Dafür kann folgendes Beispiel angeführt werden.

Ein Eisen-Kupferkontakt (4:1) wurde einerseits in Pulverform angewandt und andererseits auf Stuttgarter Masse aufgetragen.

Die Kontaktmenge (Gemisch der Oxyde) war in dem einen Fall 50g, in dem anderen 13.4g. In beiden Fällen betrug die Schichtlänge 30 cm und es wurde bei 250° mit Wassergas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. gearbeitet. Der Verlauf des Umsatzes (gemessen an der Kontraktion mit der Zeit) gestaltete sich dann bei beiden Kontakten wie folgt (Tafel 43):

Tafel 43.

Kontaktart	Aktive Kontaktmenge g	Prozent Kontraktion nach Stunden					
		26	72	114	123	140	185
Pulver	50	32.0	31.0	30.0	30.8	30.8	31.5
Steinchen	13.4	34.9	27.0	14.3	11.4	6.6	

Man sieht, daß der Pulverkontakt nach 185 Stunden noch seine volle Kontraktion besaß, während der Steinchenkontakt nach 72 Stunden in seiner Wirksamkeit nachließ.

Wenn wir uns die vorhin ausgeführten Darlegungen über das langsame Vorwärtswandern der Hauptreaktionsstelle durch den Kontakt von dem Eintrittsende zum Austrittsende des Gases hin ins Gedächtnis zurückrufen, so versteht man, daß die hinter der Hauptreaktionsstelle befindliche Strecke nicht notwendigerweise gänzlich inaktiv geworden sein muß; der Kontakt ist nur weniger reaktionsfähig geworden und setzt daher das Gas nurmehr vollkommen um. Die noch vollständig reaktionsfähigen Kontaktstellen bekommen deshalb nicht mehr 100%iges Gasgemisch, sondern schon teilweise umgesetztes. Sie erreichen deshalb nicht mehr die hohe Temperatur, die sie ursprünglich in der Nähe des Gaseintrittes erreicht hatten, und werden vermutlich auch nicht so schnell durch Bildung von Zersetzungsprodukten vordorben, d. h. je länger die Reaktion andauert, desto mehr wird sich die Temperaturerhöhung entlang des ganzen Kontaktes gleichmäßiger gestalten, oder mit anderen Worten, die Hauptreaktionsstelle schreitet durch das Rohr dann nicht mehr proportional mit der Zeit vorwärts, sondern, was wir allerdings noch nicht bewiesen haben, immer langsamer. Daraus würde hervorgehen, daß die Lähmung einer Kontaktschicht (auf das Gewicht der Kontaktmasse berechnet) nicht proportional ihrer Menge, sondern langsamer fortschreitet, so daß man sagen kann, daß die von der Hauptreaktionsstelle gegenüber arbeiten.

Dies scheint auch tatsächlich der Fall zu sein, wie folgendes Beispiel zeigt:

Ein Eisen-Kupferkontakt (4:1), der in der auf S. 418 beschriebenen Weise mit Stärke¹⁾ unter Zusatz von 0.6% Natriumcarbonat (bezogen auf das Gewicht der zu erwartenden Oxyde) hergestellt worden war, kam in einer Schichtlänge von 5 cm und von 30 cm zur Anwendung. Im ersteren Falle betrug das Kontaktgewicht 4g, im zweiten Fall 30g. Der Kontakt wurde in der üblichen Weise mit Wassergas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. und einer Blocktemperatur von 250° betrieben. Bei der 5 cm langen Kontaktschicht wurde durch 7 ½ Stunden eine Durchschnittskontraktion von 22% gemessen, wobei die Höchstkontraktion 23.5% betrug. Der 30 cm Kontakt gab während 76 Stunden eine Durchschnittskontraktion von 30%. Die Maximalkontraktion betrug 37%. Die 7 ½ fache Kontaktmenge hatte also, unter den gleichen Bedingungen betrieben, die 10fache Leistungsfähigkeit gezeigt, wobei (an der Kontraktion gemessen) ein mit 36% größerer Umsatz stattgefunden hatte.

Daraus ergibt sich deutlich, daß die Leistungsfähigkeit eines Kontaktes mit der Länge der Kontaktschicht nicht ganz proportional geht.

Noch bemerkbarer macht sich die Anwendung größerer Kontaktmengen gegenüber der Vergiftung durch Schwefelverbindungen. Dort wirkte der erste Teil des Kontaktes als Vorkontakt, welcher die im Gas befindlichen Schwefelverbindungen herausnimmt. Wenn wir uns nun vorstellen, daß bei einer gegebenen Raumgeschwindigkeit eine bestimmte Wegstrecke erforderlich ist (d.h. auch eine bestimmte Zeit) bis alle Schwefelverbindungen aus dem strömenden Gas entfernt sind und wenn wir ganz willkürlich annehmen, daß diese Wegstrecke 2 cm betragen würde, so kann man sich vorstellen, daß eine nur 2 cm lange Kontaktschicht kaum einen Augenblick arbeitet und dann vergiftet ist, während die Kontaktschicht um so länger arbeitet, je länger sie ist, und zwar nicht in einer arithmetischen Proportion, sondern in einem anderen Verhältnis.

Aus dem, was hier über die Lähmung und über die Vergiftung gesagt ist, geht hervor, daß bei längeren Kontaktschichten eine genügend lange Vorkontaktschicht vorhanden ist, die den Rest des Kontaktes längere Zeit schützt, während, wenn man die Kontaktmenge auf einen Bruchteil verringert, man damit rechnen muß, daß dann kein genügender Schutz durch eine Vorkontaktschicht besteht.

¹⁾ Es kamen bei diesem Versuch nicht die auf S. 419 angegebenen Stärke mengen zur Anwendung, sondern nur der fünfte Teil. Der Kontakt war jedoch auch unter diesen Verhältnissen sehr voluminös.

Wir wollen nun einiges über den Einfluß der Länge der Kontaktschicht auf die Reaktion anführen. Wir haben zu diesem Zweck eine Reihe von Versuchen gemacht.

Bei einem Versuch wurde ein 2 m langes Eisenrohr von 14 mm lichter Weite benutzt, das durch drei Aluminiumblöcke, die sich in einem Ofen befanden und aneinanderstießen, geheizt wurde. Dort, wo zwei Aluminiumblöcke aneinanderstießen, war das Eisenrohr angebohrt und ein Kapillaranschluß zur Abnahme von Gasproben angebracht. Es konnte also nach dem ersten und nach dem zweiten Drittel der Kontaktschicht, die insgesamt 130 cm lang war, eine Gasprobe aus dem Rohr abgezogen werden. Das Rohr wurde mit Steinenkontakt gefüllt und wir haben uns dann durch ein in der schon beschriebenen Weise eingeleitetes dünnes Glasrohr mit Thermoelement überzeugt, wie sich der Temperaturverlauf bei der Reaktion gestaltet. Die Temperaturdifferenzen waren gegenüber den im Glasrohr gemessenen wesentlich niedriger¹⁾. Sie betragen wegen der temperaturgleichenden Wirkung des Eisenrohres im Höchsthalle 3°. Die Temperatur war, auf der ganzen Kontaktlänge gemessen, sehr gleichmäßig. Wir haben dann den Versuch bei 250° (in den Aluminiumblöcken gemessen) durchgeführt, Zuerst wurde der Kontakt durch längeres Betrieben mit Wassergas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 9 1/Std. in Gang gebracht, wobei eine Höchstkontraktion von 33.5% gemessen wurde. Dann wurde eine Gasprobe in folgender Weise genommen:

Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit wurde das Wassergas über den ganzen Kontakt streichen gelassen, also über eine Kontaktlänge von 130 cm. Es wurde in der üblichen Weise die Kontraktion gemessen und für die Kondensationsanalyse eine Gasprobe aufgefangen. Hierauf wurde das Reaktionsgas hinter dem zweiten Ofen, nachdem es also eine Schichtlänge von 95 cm passiert hatte, restlos aufgefangen und auch hier die Kontraktion gemessen. Im dritten Falle trat das Gas nur aus dem ersten Kapillarrohr aus, nachdem es eine Schichtlänge von 45 cm passiert hatte. Auch hier wurde die Kontraktion gemessen. Aus den anderen Entnahmestellen des Kontaktrohres strömte dabei nichts aus. Es ergaben sich dann folgende Ausbeuten (Tafel 44) an Kohlenwasserstoffen pro cbm angewandtes Wassergas:

¹⁾ Übrigens ist dies auch bei Steinenkontakten im Glasrohr bei 30 cm Schichtlänge beobachtet worden. Die Temperaturdifferenz beträgt hier meist 5—6°. Ges. Abhandl. Z. Kenntnis der Kohle 10

Tafel 44.

Schichtlänge cm	Versuchstemperatur 250°					
	Strömungsgeschwindigkeit 9 l/Std.			Strömungsgeschwindigkeit 16 l/Std.		
	130	95	45	130	95	45
Methan	5.2	5.5	0.9	1.5	3.9	2.5 g/cbm
Gasol	37.3	35.0	24.7	35.9	42.6	23.0 g/cbm
Benzin	18.7	12.4	3.1	10.8	9.5	6.5 g/cbm
Kontraktion	32.0	38.0	20.4	27.3	25.8	16.7 g/cbm

Die Ölmenge konnte damals leider nicht bestimmt werden, so daß die ermittelten Zahlen noch kein vollständiges Bild über den Verlauf der Reaktion geben. Immerhin sieht man, daß der Hauptumsatz an dem ersten Drittel der Kontaktschicht stattfindet. Die Ausbeuten an den einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen verschieben sich mit längeren Schichten etwas. Vor allem nimmt die Ausbeute an Benzin stärker zu als die von Gasol.

Wir haben dann mit dieser Versuchsanordnung auch noch einige andere Versuche durchgeführt. So wurde z. B. Das Wassergas nicht auf einmal in das Reaktionsrohr eintreten gelassen, sondern in der Weise gearbeitet, daß 3 Liter pro Stunde in der üblichen Weise über den Kontakt geschickt wurden und 3 Liter pro Stunde dem schon teilweise in Reaktion getretene Gas durch das erste Kapillarrohr und weitere 3 Liter pro Stunde durch das zweite Kapillarrohr eingeführt wurden. Gegenüber einer Kontraktion von 35.2%, die dabei gemessen wurde, wenn die 9 Liter pro Stunde auf einmal zur Anwendung kamen, ergab sich eine Kontraktion von 28.8%, wenn der Versuch in der eben geschilderten Weise durchgeführt wurde. Wegen des geringeren Umsatzes haben wir den Versuch nicht weiter verfolgt. Dann haben wir, da sich beim Fortschreiten der Reaktion, die ja beim Eisen-Kupferkontakt in der Richtung der Kohlensäurebildung geht, eine Verarmung des Gases an Kohlenoxyd gegenüber Wasserstoff eintritt, dem in Reaktion befindlichem Wassergas durch die Kapillarrohre Kohlenoxyd zugefügt, und zwar wurde zu dem Wassergas, von dem 9 ½ l/Std. in das Kontaktrohr eintraten, an der ersten Stelle 1 ½ Liter Kohlenoxyd pro Stunde und anderzweiten Stelle 0.8 Liter Kohlenoxyd pro Stunde zugesetzt, so daß insgesamt 11.8 Liter Gas pro Stunde den Kontakt ganz oder teilweise bestrichen. Wurden 12 ½ Liter Wassergas pro Stunde allein in nor-

maler Weise (ohne Kohlenoxydzusatz) durch den Apparat geschickt, so wurde eine Kontraktion von 22.5% gemessen. Die Versuche mit dem Kohlenoxyd ergaben eine Kontraktion von 22.7%, so daß man annehmen muß, daß in diesem Falle auch kein höherer Umsatz stattgefunden hat. Eine Kondensationsanalyse ergab bei dem Kohlenoxydversuch pro cbm Mischgas die Bildung von 1.3g Methan, 24.3g Gasol, 7.5g Benzin und 10g Öl.

Man sieht also aus diesen Versuchsergebnissen, daß eine derartige Arbeitsweise zu keinem besseren Erfolg führte, als sie unter den von uns normalerweise angewandten Reaktionsbedingungen erzielt wurden.

d) Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit.

Wie man aus unseren Ausführungen ersehen kann, beobachtet man keine wesentlich geringere Kontraktion, wenn man bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit die Schichtlänge von 30 auf beispielsweise 5 cm verringert. Während im ersten Fall bei unserem Eisen-Kupfer-kontakt durchschnittlich 30—35 % Kontraktion gemessen wurde, beträgt diese bei gleich wirksamen Kontakten von 5 cm Schichtlänge günstigstenfalls 24—28 %. Die Erklärung hierfür ist nach dem bereits Geschilderten ganz einfach. Bei der 30 cm langen Schicht wird eine Kontraktion von 28% schon im ersten Teil der Schicht erreicht. Der Rest bringt sie nur noch auf 35%, welcher Wert in den meisten Fällen als der maximale gefunden wurde. Ist die Schicht eben kürzer, dann bleibt die Kontraktion bei 28% stehen. Im Laufe der Zeit ändert sich aber das Bild. Nachdem der erste Teil der 30-cm-Schicht inaktiver geworden ist, beginnt der Rest der Schicht stärker zu arbeiten. Bei Anwendung einer kürzeren Schicht, z. B. 5 cm, fällt die Reserve fort und infolgedessen fällt auch die Kontraktion bald ab. In den beiden erwähnten Fällen hat man zwar dieselbe Strömungsgeschwindigkeit, jedoch eine verschiedene Raumgeschwindigkeit, wenn man unter letzterer das

ccm Gas pro Stunde

Verhältnis: ccm Kontakt versteht, Zwischen diesem Koeffizienten, also der Raumgeschwindigkeit und der Kontraktion, bestehdemnach keine Proportionalität, was wohl in der stark exothermen Reaktion begründet ist. Wir haben nun bei einer gegebenen Kontaktmenge (Schichtlänge) des öfteren mit den verschiedensten Kontakten Versuche bei wechselnder Strömungsgeschwindigkeit (und somit auch Raumgeschwindigkeit) durchgeführt. Hier sollen nur einige typische

Beispiele herausgegriffen werden, die zeigen sollen, wie sich die Ausbeuten an den einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen unter diesen Umständen gestalten. In Tafel 45 finden sich die mit dem schon mehrfach erwähnten Kaliumcarbonat-Aluminiumhydroxyd-Eisen-Kupfer-Kontakt erzielten Ergebnisse. (vgl. S. 397), und zwar wurden die Versuche bei 250 und 270° durchgeführt.

Tafel 45.

	250°		270°	
	2 1/Stde. I	8 1/Stde. II	4 1/Stde. III	8 1/Stde. IV
Methan	10.2	4.6	22.1	2.5 g/cbm
Gasol	34.0	27.9	45.7	34.6 g/cbm
Benzin	23.1	13.9	25.5	16.1 g/cbm
Kontraktion	35.3	25.5	40.0	33.0 g/cbm

Wie man sieht, nimmt mit der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit die Methanbildung stark ab. Auch die Benzinbildung nimmt entsprechend dem geringeren Umsatz ab. Absolut genommen nehmen jedoch die pro Stunde gebildeten Benzinmengen zu. Ebenso verhält es sich auch mit dem Gasol.

e) Einfluß des Druckes.

Wir haben die bisher geschilderten Versuche bei Atmosphärendruck ausgeführt. Dann haben wir aber auch solche Versuche angestellt, bei denen Drucke von 10—15 Atmosphären angewandt wurden, um einen Übergang zu unseren früher ausgeführten Hochdruckversuchen zu finden. Bei Atmosphärendruck haben wir so gut wie ausschließlich gesättigte und ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit den verschiedensten Siedepunkten erhalten, von den nur durch Druck zu verflüssigenden Gasolkohlenwasserstoffen angefangen bis zum festen Paraffin. Sauerstoffhaltige Verbindungen waren nur in ganz geringer Menge gebildet worden. Bei den später zu schildernden Großversuchen, die uns viel Material lieferten, haben wir Gelegenheit gehabt, eine eingehende Untersuchung der gebildeten sauerstoffhaltigen Produkte insbesondere der wasserlöslichen, vorzunehmen und wir kamen damals zur Erkenntnis, daß auf die Gesamtmenge der gebildeten Kohlenwasser-

stoffe bezogen, höchstens 2% solcher sauerstoffhaltiger Verbindungen vom Syntholcharakter entstanden sind¹⁾).

Als wir nun unter einem Druck von 10—15 at arbeiteten, so fanden wir, daß neben den Kohlenwasserstoffen auch schon erhebliche Mengen von syntholartigen Produkten auftraten. Immerhin überwiegen bei diesen Drucken im Reaktionsprodukt bei weitem die Kohlenwasserstoffe. Interessanterweise blieben diese zum größten Teil im Katalysator und konnten aus ihm extrahiert werden. Eine Untersuchung ergab, daß es sich um Kohlenwasserstoffe bis zu einem Molekulargewicht von etwa 1000 handelt, die einen Schmelzpunkt bis zu 117° aufwiesen. Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt:

In einem horizontal liegenden, druckfesten Rohr von 13 mm lichter Weite und 500 mm Länge, das in einem Aluminiumblockofen gleichmäßig auf konstante Temperatur gehalten wurde, befand sich der Kontakt in einer Länge von etwa 30 cm. Auf der einen Seite war das Kontaktrohr durch Kapillarananschluß und Reduzierventil mit einer Stahlflasche verbunden, die schwefelfreies Wassergas enthielt. Die Reaktionsprodukte, soweit sie flüchtig waren, sammelten sich in einer Vorlage, die unter Zwischenschaltung eines Kühlers mit dem Kontaktrohr in Verbindung stand. Durch ein Entspannungsventil konnten die gasförmigen Reaktionsprodukte auf Atmosphärendruck gebracht und durch eine Gasuhr gemessen werden. Der Apparat wurde mit 30 g Pulverkontakt aus Eisen und Kupfer (im Verhältnis 4:1), imprägniert mit ½ % Kaliumcarbonat, beschickt. Bemerkenswert sei, daß aber auch ohne besonderen Alkalizusatz die höheren Paraffinkohlenwasserstoffe erhalten wurden.

Die Reaktionstemperatur betrug 280°, der Wassergasdruck meist 15, in einigen Fällen auch nur 10 at. Es konnten keine qualitativen Unterschiede im Reaktionsverlauf beobachtet werden.

Solange der Kontakt frisch war, entstanden größere Mengen ölinger und wässriger Reaktionsprodukte. Diese bestanden, wie schon erwähnt, aus sauerstoffhaltigen syntholartigen Verbindungen. Die wässrigen Reaktionsprodukte enthielten Säuren und die neutralen Stoffe stellten eine acetonhaltige Flüssigkeit dar. Die öligen Reaktionsprodukte waren sauerstoffhaltig und hatten eine Säurezahl von 1.2 und eine Acetylzahl von 8.2. Das Reaktionsgas enthielt benzinartige Stoffe und auch wasserlösliche Alkohole und Ketone vom Siedepunkt 60—70°. Bei längerer Versuchsdauer entstanden immer mehr feste paraffinartige Reaktionsprodukte. Der Versuch wurde so lange fortgesetzt, bis die Wirksamkeit des Katalysators stark zurückgegangen war, worauf wir den Apparat erkalten ließen und den Katalysator aus dem Rohr entfernten. Dies mußte mit

¹⁾ Brennstoff-Chem. 9, 165 (1928).

Hilfe eines Stahlbohrers geschehen, da das Kontaktrohr mit einer festen zusammengebackenen Masse erfüllt war. Günstigstenfalls hatte der Katalysator um etwa 100 % an Gewicht zugenommen, bezogen auf die angewandte Metallmenge. Die bei verschiedenen Versuchen erhaltenen, mit Paraffin durchtränkten Katalysatoren wurden vereinigt und extrahiert. Bei den ersten Versuchen geschah dies mit Petroläther; es stellte sich jedoch heraus, daß auf diese Weise von den entstandenen Verbindungen nur die niedrigschmelzenden in Lösung gingen. Deshalb wurde bei späteren Versuchen Benzol als Extraktionsmittel angewendet bzw. die mit Petroläther behandelten Katalysatoren wurden nochmals mit Benzol extrahiert. Die letzten Paraffinmengen wurden dem Kontakt mit Xylol entzogen.

Die aus dem Kontakt herausgelösten festen Reaktionsprodukte stellten eine paraffinartige Masse dar. Sie wurden aus Benzol nach dem Behandeln mit Sorboid rein weiß erhalten. Der Schmelzpunkt lag zwischen 90 und 108°.

Eine fraktionierte Kristallisation des festen Paraffins ergab dann eine Trennung in Paraffinwasserstoffe von verschiedenem Schmelzpunkt und Molekulargewicht. Die höchste Fraktion hatte einen Schmelzpunkt von 104—117° und der Erstarrungspunkt betrug 108.8—107.6°. Wie Molekulargewichtsbestimmungen zeigten, lagen hier Kohlenwasserstoffe mit einem Molekulargewicht von etwa 1000 vor, was einem Paraffinkohlenwasserstoff mit 71 Kohlenstoffatomen entsprechen würde, ein Wert, der mit den gefundenen Schmelzpunkten sehr gut übereinstimmt.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß eine Erhöhung des Druckes die Reaktion in der Weise lenkt, daß sie allmählich in die früher¹⁾ beschriebene Syntholreaktion übergeht, d. h., daß die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe nachläßt und die von aliphatischen sauerstoffhaltigen Verbindungen, die ja spurenweise auch bei Atmosphärendruck zu beobachten ist, immer mehr zunimmt. Die bei 10—15 Atmosphären erzeugten hochmolekularen Paraffinwasserstoffe entstehen jedoch auch bei atm. -Druck, nur haben wir bisher auf deren Isolierung keinen Wert gelegt. Wenn man jedoch die im Kontakt verbleibenden hochsiedenden Kohlenwasserstoffe untersucht, so findet man, daß sie sich ebenfalls in verschiedene Fraktionen zerlegen lassen, von denen die höchst schmelzenden mit denen unter mäßigem Druck erzeugten identisch sind.

¹⁾ Brennstoff-Chem. 4, 276 (1923); 5, 201 (1924).

f) Lähmung und Vergiftung der Kontakte.

Nachdem wir im vorherstehenden Kapitel über die Einflüsse von Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit, Raumgeschwindigkeit und Druck eine Darstellung gegeben haben, sei noch einmal zusammengefaßt, aus welchen Gründen die Kontakte ihre Wirksamkeit verlieren können. Die erste Ursache, die auch bei reinsten Gasen in Betracht kommt, ist die sogenannte Lähmung. Sie besteht vermutlich darin, daß sich Zersetzungsprodukte der synthetisch erzeugten Stoffe auf der Kontaktoberfläche festsetzen. Damit erklärt sich auch, daß man die Lähmung durch Oxydation des Kontaktes wieder beheben kann. Die andere Ursache für das Unwirksamwerden der Kontakte nennen wir die Vergiftung. Für sie sind in erster Linie Schwefelverbindungen verantwortlich zu machen. Die Vergiftung des Kontaktes kann in einfacher Weise nicht wieder rückgängig gemacht werden. Einen gewissen Schutz gegen ihr Eintreten bietet jedoch die Gegenwart von Alkali in den Kontakten.

Wir wollen zuerst auf die Lähmung des Kontaktes näher eingehen. Wie wir schon auf Seite 446 darlegten, ist die Dauer einer Betriebsperiode bei einem Kontakt davon abhängig, wieviel aktives Material vorhanden ist. Ferner haben wir auf Seite 442 gezeigt, daß bei gleichen Kontaktmengen eine Betriebsperiode um so länger wird, je niedriger die Temperatur ist, bei der man die Reaktion durchführt. Selbstverständlich ist das so gemeint, daß man dabei immer mit demselben Gasdurchsatz pro Stunde arbeitet. Als Beispiel, wie lange eine solche Betriebsperiode unter günstigen Umständen ausgedehnt werden kann, sei folgendes angeführt.

Der schon oft erwähnte in der Drehtrommel hergestellte Eisen-Kupfer-Pulverkontakt wurde mit 10% $\text{Al}(\text{OH})_3 + \frac{1}{3} \text{NaOH}$ versetzt. Der Kontakt (50g) kam in einer Schichtlänge von 30 cm zur Anwendung. Er wurde mit Wassergas bei 240° betrieben. Der Kontakt erreichte sehr langsam seine volle Aktivität. Nach 30 Stunden waren 12 % Kontraktion erreicht, nach 70 Stunden 20 %, nach 94 Stunden 28 % und er stieg dann noch langsam bis auf 30.5 % und hielt sich dann bis zur 400. Betriebsstunde auf 30 %; dann fiel die Kontraktion allmählich ab, blieb jedoch sehr lange auf 26 %, um schließlich nach 845 Stunden auf 20 % abzusinken. Durch Erhöhung der Temperatur änderte sich die Kontraktion nicht wesentlich. Nach 888 Betriebsstunden wurde dann

der Versuch abgebrochen. Wir haben bei diesem Versuch auch in den Verschiedensten Stadien Kondensationsanalysen ausgeführt. In Tafel 46 sind die wichtigsten angeführt:

Tafel 46.

Betriebs- stunden	Kontrak- tion %	g pro cbm Wassergas			
		Methan	Gasol	Bezin	Öl
96	27.4	5.7	32.3	12.2	18.0
247	28.4	7.6	31.2	12.7	25.0
366	30.2	11.7	37.5	13.6	26.0
678	21.3	10.8	26.1	10.5	16.5
845	19.1	7.2	28.1	9.2	13.0

Wie aus den Zahlen zu ersehen ist, areitete der Kontakt während der ganzen Zeit sehr regelmäßig; vor allem entstanden die höheren Kohlenwasserstoffe auch gegen Schluß des Versuches ungefähr in demselben Verhältnis wie zu Beginn des Versuches, d. h. die Bildung der höheren flüssigen Kohlenwasserstoffe ließ eigentlich nur entsprechend dem Rückgang des Gesamtumsatzes nach. Der Kontakt ließ sich regenerieren, war also nach dieser langen Betriebszeit nur gelähmt und nicht durch Schwefelverbindungen vergiftet.

Wir versuchten zuerst die Regenerierung mit Wasserdampf, auf die wir an anderer Stelle zu sprechen kommen werden. Der Kontakt wurde dadurch nicht wirksamer. Bei Wiederinbetriebnahme mit Wassergas gab er nach 117 Betriebsstunden eine Kontraktion von 18 %. Zu bemerken wäre, daß der Kontakt auch nach der Behandlung mit Wasserdampf gelbes Öl lieferte, ein Beweis, daß eine Regeneration nicht stattgefunden hat. Wir haben dann die Regeneration mit Luft vorgenommen. Nachdem wir den Kontakt mit Wassergas bei 240° wieder in Betrieb genommen hatten, stieg die Kontraktion an und erreichte nach 116 Stunden 22.5 %. Wir haben den Versuch nicht weiter fortgesetzt; doch kann man annehmen, daß der Kontakt noch aktiver geworden wäre. Nach der Regeneration mit Luft lieferte der Kontakt farbloses Öl.

Ein anderer Kontakt, der aus Eisen-Kupfer (1:1) mit Zusatz von 10 % basischem Magnesiumcarbonat bestand und den wir bereits S. 376 genauer beschrieben haben, wurde anfangs bei 270° und später bei 250° und schließlich bei 240° betrieben. Entsprechend der Temperatur gewählt wurde. Sie waren um so länger, je niedriger die Temperatur gewählt wurde. Wir haben den Kontakt, sobald die Kontraktion stark nach-

gelassen hatte, mit Luft regeneriert, und dieses Verfahren wurde insgesamt 19 mal durchgeführt. Im ganzen war der Kontakt 3 Monate in Betrieb gewesen. Da er zuletzt bei 270° nur mehr eine Kontraktion von 22 % gegeben hatte, versuchten wir ihn mit Wasserstoff zu regenerieren, was jedoch nicht gelang. Auf die Einzelheiten werden wir noch bei der Schilderung der Vergiftungserscheinung zu sprechen kommen. Es sei hier nur erwähnt, daß der Kontakt anscheinend vergiftet gewesen ist.

Untersucht man einen Kontakt, der längere Zeit in Betrieb gewesen ist, so findet man, daß er gewisse Mengen von organischen Stoffen enthält, die sich durch Lösungsmittel, wie Benzol und Xylol, extrahieren lassen. Die Mengen sind, auf das Kontaktgewicht bezogen, sehr wechselnd und von der Art des Kontaktes und der Dauer seiner Benutzung abhändig. Meist findet man nur verhältnismäßig geringe Mengen an solchen organischen Stoffen, die im wesentlichen aus Paraffin bestehen, so wurden davon in einem Fall 2 % ermittelt. Verwendet man jedoch stark alkalisierte Katalysatoren, so kann man, so wie bei dem Versuch bei 10—15 Atm. –Druck, auch bei Atmosphärendruck beträchtliche Mengen von hochsiedendem Paraffin erzeugen, das im Kontakt bleibt.

Ein Eisen-Kupferkontakt (4:1) in Pulverform wurde mit 10 % Kaliumcarbonat (vom Gewicht der Oxyde) trocken gemischt 50g von diesem Katalysator wurden in einer Schichtlänge von 30 cm verwendet. Wir haben den Kontakt bei 250° durch 385 Stunden unter den üblichen Bedingungen in Betrieb gehalten, wobei er viel hochsiedende Reaktionsprodukte, und zwar fast ausschließlich festes Paraffin, lieferte. Das aus dem Kontakt herausdestillierende Produkt hatte einen Erstarrungspunkt von 46° . Nach Abbrechen des Versuches war der Kontakt größtenteils zu einer festen Masse zusammengebacken. Die festen, paraffinhaltigen Kontaktstücke wurden mit Benzol extrahiert, wobei sich 32 % ihres Gewichtes in Benzol lösten.

Derartige in dem Kontakt zurückbleibende Produkte sind offenbar nicht die eigentliche Ursache der Lähmung, aber die Voraussetzung für ihren Eintritt; denn die Kontakte, die viel festes Paraffin lieferten, und wir haben von solchen eine ganze Reihe untersucht, mußten ja bereits große Mengen von den hochsiedenden Produkten enthalten haben und sind trotzdem noch sehr aktiv gewesen. Andererseits haben wir aber auch Kontakte untersucht, die nur geringe Mengen (z. B. 2 %) von extrahierbaren Stoffen enthielten und trotzdem ihre Wirksamkeit eingebüßt hatten, ohne jedoch vergiftet gewesen zu sein. Man kann daher annehmen, daß es weniger das Paraffin ist, als seine Zersetzungsprodukte, die für die eigentliche Lähmung verantwortlich gemacht werden müssen. Verhindert man die Bildung der Zersetzungsprodukte,

so kann sich im Kontakt viel Paraffin anreichern, ehe er erlahmt. Für die Auffassung, daß die Zersetzungsprodukte die Schuld an der Lähmung haben, sprechen verschiedene Beobachtungen. Bei Eisen-Kupferkontakten tritt die Lähmung bei niedrigen Temperaturen viel später ein als bei höheren Temperaturen. Ferner bemerkt man, daß die flüssigen und festen Reaktionsprodukte zuerst farblos anfallen, aber, sobald ein Erlahmen des Kontaktes sich bemerkbar macht, gelbgefärbt erhalten werden, was ebenfalls auf Zersetzungen hindeutet.

Auch das Aussehen der Extrakte, die man mittels Benzol oder Xylol aus einem gebrauchten Kontakt gewinnen kann, spricht für die Anwesenheit von Produkten, die nicht in die Paraffinreihe gehören. Sie sind gelb bis rotbraun gefärbt und zeigen in organischen Lösungsmitteln eine starke Fluoreszenz.

So wurde aus einem Eisen-Kupferkontakt (4:1), der auf Stuttgarter Masse aufgebracht worden und mit Wassergas bei 250° und 4 Liter Strömungsgeschwindigkeit pro Stunde 10 Tage in Betrieb gewesen war, mit schwefelfreiem Benzol¹⁾ unter Vermeidung von Luftzutritt ein kunkelbrauner fluoreszierender Extrakt erhalten. Insgesamt waren es 2 % vom Gewicht der aktiven Kontaktmasse. Der Extrakt ließ sich durch verschiedene Lösungsmittel, wie Äther und Petroläther zerlegen. In die ätherische Lösung gingen stark fluoreszierende harzartige Bestandteile von dunkelbrauner Farbe. Der ätherunlösliche Teil ethielt Paraffin, das durch Umlösen aus Benzol gereinigt wurde. Sein Schmelzpunkt betrug etwa 100°. Bei 85° begann die Substanz zu sintern. Einzelne Teile schmolzen jedoch bei Temperaturen von über 100°. Der mit Benzol extrahiert Kontakt wurde hierauf mit Wassergas wieder in Betrieb genommen. Er gab jedoch wieder dieselbe Kontraktion (13 %), die er vor der Extraktion mit Benzol gezeigt hatte, so daß eine Wiederbelebung durch die Extraktion nicht erreicht worden ist.

Der Benzolextrakt des gelähmten Katalysators zeigte eine ausgesprochene Fluoreszenz. Eine solche kann man auch bei dem Öl bemerken, das an dem Eisen-Kupferkontakt nach längerer Betriebsdauer erhalten wird. Zuerst bildet sich immer farbloses Öl, dann kommt eine Periode, in der das Öl zwar noch farblos ist, aber

¹⁾ Dieses wurde in der Weise hergestellt, daß käufliches Reinbenzol mit 10% metallischem Natrium im Schüttelautoklav durch 3 Stunden auf 200° erhitzt wurde. Entsprechend verfahren wir bei der Herstellung von schwefelfreiem Xylol.

schon den bekannten bläulichen Schein gewisser Petroleumsorten annimmt. Dabei geht diese bläuliche Fluoreszenz allmählich in eine ausgesprochene gelbe Farbe über, ein Zeichen für die baldige Erlahmung des Kontaktes. Je niedriger die Reaktionstemperatur ist, desto länger dauert es, bis das gelb gefärbte Öl auftritt.

Zu bemerken wäre, daß die Gelbfärbung viel stärker bei den Ölen hervortritt, die an Eisenkontakten erhalten werden, als bei solchen von Kobaltkontakten, bei denen wir das Auftreten gelber Produkte nur ganz ausnahmsweise beobachtet haben; allerdings ist unser Versuchsmaterial bei letzteren Kontakten durchaus nicht so groß wie bei den Eisenkontakten.

Wir haben dann versucht, ob es nicht möglich ist, durch besondere Herstellung des Kontaktes seine Lähmung hintanzuhalten. Dabei mußte entweder die Paraffinbildung, die ja zu der schädlichen Rückstandsbildung führt, entweder vollständig unterdrückt werden, an dem sich das gebildete Paraffin, z. B. Unter der Einwirkung des Wasserstoffs, zu niedrigsiedenden Produkten ohne Hinterlassung eines festen Rückstandes zersetzen konnte, d. h. also, es mußten entweder gewisse Beimischungen bei unserem Kontakt vermieden werden, oder es mußten Zusätze gemacht werden, die die Paraffinzersetzung in dem angegebenen Sinne bewirkten. Die Versuche haben wir mit einem elektrolytisch aus Myristinsäure gewonnenem Paraffin $C_{26}H_{54}$ (Schmelzpunkt 58°) an den verschiedensten Kontaktsubstanzen durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurde der Kontakt in derselben Anordnung, wie sie bei unseren sonstigen Versuchen benutzt wurde, in ein Kontaktrohr gebracht, das in einem Schiffchen befindliche Paraffin in den heißen Teil des Kontaktrohres geschoben und reiner Wasserstoff (etwa 1 Liter pro Stunde) darüber geleitet. Es wurde dann versucht, ob eine Änderung im Schmelzpunkt beim Destillieren des Paraffins im Wasserstoffstrom über die verschiedenen Kontakte eingetreten war. Ferner wurde das Gas auf einen evtl. Gehalt an Kohlenwasserstoffen geprüft. In Tafel 47 sind die Versuchsergebnisse mit verschiedenen Kontakten kurz angeführt.

Die Versuche haben gezeigt, daß am Eisen-Kupfer-Kontakt eine gewisse Veränderung des Paraffins eintritt; dasselbe war am Platinasbest zu bemerken. Eine tiefgreifende Veränderung findet jedoch mit keiner der untersuchten Kontaktsubstanzen statt, wie ja auch das Fehlen von gasförmigen Kohlenwasserstoffen im

Reaktionsgas zeigte; nur beim Platinasbest waren ganz geringe Mengen von gasförmigen oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffen entstanden¹⁾).

Tafel 47.

Kontakt	Schmelzpunkt- erniedrigung des überdestillierten Paraffinsgegenüber dem Angewandten	Kohlenwasser- stoffe im Reaktionsgas	Bemerkungen
Leeres Glasrohr nur mit zwei kurzen Kupferspiralen beischickt	keine	keine	keine Veränderung des Paraffins
Platinasbest	2—3°	2 ccm	geringe Zersetzung
Eisen-Kupfer (4:1) auf Stuttgarter Masse bei 350° mit Wasserstoff reduziert	3—4°	keine	starke Adsorption des Paraffins am Kontakt
Silica-Gel	1°	keine	starke Adsorption des Paraffins am Kontakt
Aktive Kohle		keine	starke Adsorption des Paraffins am Kontakt

Für die Zersetzung von bereits gebildetem Paraffin dürfte somit keiner von diesen stoffen in Frage kommen.

¹⁾ Wir haben gelegentlich auch versucht, wie unsere hochsiedenden synthetischen Öle durch aktive Kohle bei höheren Temperaturen verändert werden. Tränkt man die aktive Kohle mit unserem synthetischen Öl und leitet darüber bei 210—230° überhitzten Wasserdampf, so verliert es seinen angenehmen petroleumartigen Geruch und man erhält ein unangenehm riechendes, gelb gefärbtes Öl. Ähnliche Beobachtungen haben wir in unserer Großversuchsanlage gemacht, wo von dem A-Kohlefilter manchmal auch Kohlenwasserstoffe, die sich in Form von Nebeln im Gas befanden, aufgenommen wurden. Beim Abtrieben der Kohle mit überhitztem Wasserdampf nahm das Benzin dann ebenfalls den unangenehmen Geruch an, den wir bei dem oben erwähnten Versuche bemerkt hatten.

Zahlreiche Versuche wurden durchgeführt, um einen Kontakt zu finden, an dem eine Bildung von Paraffin bei der Kohlenwasserstoffsynthese nicht eintritt. Von einem solchen Kontakt war zu erwarten, daß er dann auch die Lähmungserscheinungen nicht oder nur in viel geringerem Umfange zeigen würde. Wir hatten aber bei allen diesen Versuchen keinen Erfolg. Es sollen nur der Vollständigkeit halber die einzelnen Stoffe genannt werden, die wir dem Katalysator entweder bei seiner Herstellung oder nachträglich zusetzten, um den beabsichtigten Effekt der Unterdrückung der Paraffinbildung zu erreichen. Wir michten z. B. Dem Normal-Eisen-Kupfer-Pulverkontakt gleiche Mengen gepulverter aktiver Kohle (Beyer) zu. Der Kontakt ergab bei einer Schichtlänge von 30 cm unter den üblichen Bedingungen (250° und 4 Liter Strömungsgeschwindigkeit pro Stunde) 23 % Kontraktion, die nach 260 Stunden auf 15 % zurückging. Im abtropfenden Öl war kein Paraffin zu bemerken. Die Unterdrückung der Paraffinbildung war jedoch nur eine scheinbare, denn das Paraffin war von der aktiven Kohle adsorbiert und so zurückgehalten worden. Wurde der Kontakt mit Benzol im Soxhlet extrahiert, so erhielten wir einen Extrakt, der ein ölhaltiges Paraffin darstellte. Ein gleicher Versuch unter genau denselben Bedingungen wurde statt mit aktiver Kohle mit eisenhaltigem Kohlenstoff gemacht, der aus Kohlenoxyd erhalten worden war. Kie Kontraktion war hier geringer. Es wurde zwar kein Paraffin in dem abtropfenden Öl nachgewiesen, doch scheint auch hier der Kontakt große Mengen von festen organischen Stoffen zurückgehalten zu haben.

Weitere Versuche wurden dann mit Zusätzen von aktiver Filtrierpapierkohle gemacht, die wir uns selbst durch Verkohlen von Filtrierpapier und Aktivieren der Kohle mit Wasserdampf bei 800° herstellten.

Von dieser Kohle wurden 10 % zu einem pulverförmigen Eisen-Kupferkontakt (4:1) zugemischt, 25g Kontakt kam in einer Schichtlänge von 20 cm zur Anwendung. Es wurde mit Wassergas bei 250° gearbeitet. Die Höchstkontraktion betrug 32.3 %. Eine in diesem Stadium genommene Gasprobe ergab pro cbm Wassergas die Bildung von 18.9g Methan, 34.4g Gasol und 11g Benzin. Außerdem wurde Öl gebildet.

Die Paraffinbildung kam zwar auch an diesem Kontakt lange Zeit nicht zum Vorschein. Das Öl blieb beim Abkühlen bis auf $— 18^{\circ}$ vollständig klar; Öl aus einem Vergleichsversuch mit demselben Kontakt, jedoch ohne Zusatz von Filtrierpapierkohle erhalten, erstarrte dagegen beim Abkühlen auf 0° . Ein mit Kaliumcarbonat-

zusatz verschener Filterkohle-Kontakt zeigte nur bis zu einer Betriebsdauer von 130 Stunden keine sichtbare Paraffinbildung. Von dort ab trat im abtropfenden Öl ebenfalls Paraffin auf.

Zusammenfassend kann man sage, daß alle Versuche, die mit Zusätzen von verschiedenen aktiven Kohlen gemacht wurden, vorübergehend die Paraffinbildung nicht in Erscheinung treten ließen, daß dies aer anscheinend in allen Fällen auf eine starke Adsorption des gebildeten Paraffins zurückzuführen ist; was sich einerseits daraus ergibt, daß schließlich die Paraffinbildung doch sicht bar wurde und daß sich andererseits aus dem gebrauchten Kontakt Paraffin extrahieren ließ. Eine Regeneration der mit aktiver Kohle versetzten Kontakt mit Luft kam nicht in Frage und eine solche mit Wasserdampf, die unter gewissen Bedingungen anwendbar wäre, hatte keing Erfolg.

Wir haben dann auch noch einige weitere Versuche über die Verhinderung der Paraffinbildung unter folgenden Gesichtspunkten durchgeführt:

Es ist bekannt, daß Nickel die Fähigkeit besitzt, gewisse höhermolekulare Kohlenwasserstoffe zu niedrigermolekularen abzubauen unter gleichzeitiger Hydrierung der Spaltstücke. Wir versuchten nun durch nickelhaltige Zusätze zu unserem Benainkatalysator diese spaltende und hydrierende Wirkung des Nickels auszunutzen.

Zu einem Eisen-Kupfer- (4:1) Pulverkontakt, der mit $\frac{1}{2}$ % Kaliumcarbonat aktiviert war, wurden 10 % mit Nickel imprägniertes Aluminiumhydroxyd zugemischt. Dieses nickelierte Aluminiumhydroxyd war in folgender Weise dargestellt:

Aluminiumhydroxyd wurde mit verschiedenen Mengen von Nickelnitratlösung imprägniert und geglüht, und zwar enthielt es dann (auf Aluminiumhydroxyde bezogen) 10, 30 und 100 % NiO. In allen Fällen zeigte sich keine wesentliche Änderung im Reaktionsverlauf. Vor allem wurde das was wir beabsichtigt hatten, nämlich die Unterdrückung der Paraffinbildung, nicht erreicht.

g) Regenerierung der Kontakte.

Zur Beseitigung der Lähmung der Kontakte kamen von vornherein folgend Möglichkeiten in Frage. Es war denkbar, daß durch Überleiten von Wasserstoff die abgeschiedenen Verbindungen in Form von Methan weggeführt werden könnten. Ferner war es denkbar, daß sie durch Wasserdampf nach der Wassergasgleichung bei niedriger Temperatur in Kohlensäure und Wasserstoff oder in Kohlen-

säure und Methan umgewandelt werden könnten und schließlich war als radikales Mittel es möglich, daß beim Überleiten von Luft die kohlenstoffhaltigen Rückstände unter gleichzeitiger Oxydation des Kontaktes verbrannten, so daß man nach erneuter Reduktion desselben gewissermaßen wieder einen frischen Kontakt vor sich hatte. Als wir die Verhältnisse noch nicht übersahen, haben wir versucht, das im Kontakt zurückbleibende Paraffin durch Destillation unter vermindertem Druck oder durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln zu beseitigen. Durch Destillation im Vakuum ließen sich gewisse Mengen von hochsiedenden gelbgefärbten Produkten aus dem Kontakt entfernen; und auch durch Extraktion eines bereits erschöpften Kontaktes haben wir Paraffin sowie gewisse Zersetzungsprodukte desselben extrahieren können. Eine Aktivierung des Kontaktes trat jedoch, wie bereits früher erwähnt (S. 458), dabei nicht ein.

Die Behandlung eines erschöpften Kontaktes mit Wasserstoff führt zu einer gewissen Regenerierung, die jedoch nur vorübergehend ist. Ein derart mit Wasserstoff bei 250° wiederbelebter Kontakt lieferte mit Wassergas pro cbm bei derselben Temperatur: 0.9g Methan, 25.9g Gasol, 4.1g Benzin und nur sehr wenig Öl. Die vorübergehende Reaktivierung eines gelähmten Kontaktes mit Wasserstoff beruht anscheinend darauf, daß dieser aus dem carburierten Kontakt Kohlenstoff in Form von Methan heraustransportiert, wie wir es bereits früher (S. 361) beschrieben haben. Ähnliche Beobachtungen über die entcarburierende Wirkung des Wasserstoffs wurden nenerdings auch von Schenek¹⁾ und von Mittasch und Kuß²⁾ gemacht. Auch bei der Behandlung mit Wasserstoff lieferte der Kontakt nach wie vor gelbe Produkte, woraus also zu schließen ist, daß eine richtige Regeneration nicht stattgefunden hat.

Eine weitere Möglichkeit der Regeneration lag in der Behandlung mit Wasserdampf.

So haben wir z. B. über den auf Seite 455 erwähnten Kontakt, nachdem er 888 Stunden in Betrieb gewesen war, durch 3 Stunden überhitzten Wasserdampf bei 240° geleitet. Es trat lebhaftere Reaktion ein und wir konnten 5 Liter Reaktionsgas auffangen. Gleichzeitig wurden geringe Mengen gelbes Paraffin aus dem Kontakt ausge-

¹⁾ Schenek [Ztschr. Anorgan. U. Allg. Chemie 164, 162 (1927)] konnte mit einem Gemisch von Wasserstoff und Methan eine Entkohlung von Fe₃C (Zementit) erreichen.

²⁾ Ztschr. Elektrochem. 34, 161 (1928).

trieben. Das Reaktionsgas wurde genauer untersucht. Eine Kondensationsanalyse ergab, daß es geringe Mengen von höheren Kohlenwasserstoffen enthielt, und zwar wurden in der gesamten aufgefangenen Gasmenge (5 Liter) 13.5 mg Äthan, 19.1 mg Propan und 19.8 mg Benzin ermittelt. Methan war nicht vorhanden. Das gasol- und bezinfreie Gas hatte folgende Zusammensetzung (in Volumprozenten): 1.1 CO₂, 11.8 CO, 80.2 H₂, 6.9 N₂. Die geringe Mengen von höheren Kohlenwasserstoffen sind höchst wahrscheinlich nicht durch die Einwirkung des Wasserdampfes auf den Kontakt gebildet worden, sondern von diesem adsorbiert gewesen. De Zusammensetzung des bei der Einwirkung von Wasserdampf erhaltenen Gases zeigt, daß dieses verhältnismäßig viel Wasserstoff enthält. Man könnte bei einer Durchführung des Prozesses im großen Maßstabe dieses Gas gewinnen und es für beliebige Zwecke, s. B. zum Reduzieren des regenerierten Kontaktes verwenden¹⁾.

Durch die Behandlung mit Wasserdampf war also keine Verbesserung in der Aktivität des Kontaktes eingetreten. Es bildeten sich auch weiterhin mit Wassergas gelbe Produkte. Erst durch Behandlung mit Luft wurde der Kontakt wieder aktiv. In manchen Fällen, besonders bei solchen Kontakten, die viel Paraffin gaben, konnten wir jedoch mit Wasserdampf eine gewisse Reaktivierung erzielen, so daß man behaupten kann, daß die Wasserdampfbehandlung zwar eine Aktivierung bewirken kann, daß sie jedoch kein unfehlbares Mittel darstellt. Eine vollständige Wiederbelebung des Kontaktes kann man jedoch durch die Einwirkung von Luft erzielen, vorausgesetzt, daß die Verminderung seiner Aktivität nicht durch eine Vergiftung mit Schwefelverbindungen hervorgerufen worden ist. Die Aktivierung der Steinchenkontakte haben wir meist so durchgeführt, daß wir diese bei der angewandten Reaktionstemperatur mit gereinigter Luft²⁾, die eine Strömungsgeschwindigkeit von 4 — 10 Liter pro Stunde besaß, behandelten. Unter Bildung von Paraffinnebeln wurde der Kontakt oxydiert. Die Oxydation wurde solange fortgesetzt, bis kein Luftsauerstoff mehr verbraucht wurde. In manchen Fällen, besonders bei Anwendung von kurzen Kontaktschichten, kam aber nach dieser Arbeitsweise der Kontakt nicht

¹⁾ Die Einwirkung von Wasserdampf auf einen carburierten Kontakt haben wir in Zusammenhang mit unseren Versuchen genauer studiert. Darüber wird an anderer Stelle berichtet.

²⁾ Preßluft aus der Institutslleitung wurde zu diesem Zweck über Natronkalt, Chlorcalcium und schließlich über Silica-Gel geleitet.

ohne weiteres wieder in Gang, so daß wir schon annahmen, er wäre vergiftet. Wurden solche Kontakte sehr lange (24 Stunden) mit Luft bei 250° behandelt, so konnte man aber auch hier feststellen, daß sie aktiviert worden waren. In einem besonderen Versuch stellten wir fest, welche Luftmengen praktisch notwendig sind, um einen gelähmten Kontakt zu reaktivieren. Bei einem Eisen-Kupferkontakt auf Stuttgarter Masse in einer Schichtlänge von 30 cm, entsprechend etwa 13—14 g Oxyde, waren bei 250° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 8 l/Std. über 32 Liter Luft nötig, damit nach Inbetriebnahme mit Wassergas der Kontakt wieder seine volle Wirksamkeit erhielt. Bei Anwendung von 20 Liter Luft war der Regenerierungseffekt noch nicht vollständig. Wir haben uns auch überzeugt, welche Temperatursteigerungen bei der Regenierung von Pulverkontakten mit Luft auftraten. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 Liter wurde eine Temperatursteigerung über 150° von 250° auf etwa 400° festgestellt.

Die Regenerierung von Pulverkontakten haben wir oft auch in der Weise durchgeführt, daß wir den Kontakt aus dem Kontaktrohr in eine Kupferschale gaben, wo er wegen seiner Pyrophorität (auch wenn er alt war) aufglühte. Unter heftiger Entwicklung von teilweise oxydierten Paraffinnebeln oxydierte er sich und wurde dann wieder in das Kontaktrohr gegeben. Auf diese Weise konnte eine Regeneration des Kontaktes in wenigen Minuten durchgeführt werden.

Wir haben dann auch noch eine Regeneration des Kontaktes derart versucht, daß wir das Gas in der entgegengesetzten Richtung über den Kontakt leiteten¹⁾. Ein Erfolg war jedoch nicht zu bemerken.

Hier soll auch noch ein Versuch erwähnt werden, der in der Weise ausgeführt wurde, daß man dem zur Reaktion verwendeten Wassergas 2.3 % Sauerstoff zumischte. Die Wirkung des Sauerstoffs konnte eine ähnliche sein, wie sie bei Willstätter beim Platinkontakt angenommen wird. Der Sauerstoff konnte aber auch einen günstigen Einfluß dem Sinne haben, daß eine Lähmung des Kontaktes durch die Paraffinbildung hintangehalten wird. Wir haben nun festgestellt, daß der Reaktionsverlauf durch den Sauerstoffzusatz nicht wesentlich beeinflußt wurde, nur der Umsatz war etwas geringer. Die Ölbildung fand jedoch ebenso wie ohne

¹⁾ Ähnlich wie es bei der Herstellung von Chlor nach dem Deacon-Prozeß geschieht.

Sauerstoffzusatz statt, ebenso bildete sich auch Paraffin. Der Versuch wurde durch 2 Tage mit einem Eisen-Kupferkontakt (4:1) mit einem Zusatz von 10 % basischem Magnesiumcarbonat durchgeführt. Die Kontraktion, die ohne Zusatz von Sauerstoff zum Wassergas 30.0 % betrug, fiel bei der Umschaltung auf sauerstoffhaltiges Gas auf 27.5 %. Nach 48stündiger Betriebsdauer wurden 14.1 % Kontraktion gemessen. Eine günstige Wirkung hatte der Sauerstoffzusatz nicht.

h) Zersetzung eines gebrauchten Kontaktes durch Säure.

Verschiedene für die Benzinsynthese gebrauchte Eisen-Kupferkontakte (1:1) und Kobalt-Kupferkontakte (9:1) in Pulverform wurden mit 5 n Salzsäure zersetzt und das Zersetzungsgas analysiert. Die Zersetzung wurde in der Weise ausgeführt, daß der Kontakt in ein Kälbehen gebracht, dann die Luft durch Kohlensäure verdrängt und hierauf die Säure durch einen Tropftrichter in das Kölbchen einfließen gelassen wurde. Der Versuch wurde bei Zimmertemperatur begonnen, durch Erhitzen der Säure zum Sieden fortgesetzt und beendet. Hierauf wurde das im Kölbchen befindliche Gas durch Nachspülen mit Kohlensäure in das Meßgefäß gedrückt. Die bei der Zersetzung erhaltenen Rückstände enthielten noch organische durch Alkohol und Äther extrahierbare Produkte. In Tafel 48 sind die Versuchsergebnisse zu finden. Die Zusammensetzung des kohlenstofffreien Gases ist in Volumprozenten angegeben.

Tafel 48.

Vers. Nr.	Kontakt	Zersetzte Kontaktmenge g	Reaktionsgas CO ₂ -frei 0°, 760 mm, trocken ccm	C _n H _{2n} Vol.-%	n	C _n H _{2n+2} Vol.-%	n	H ₂ Vol.-%
1	Fe—Cu	16.5	1630	6.9	—	6.5	1.77	84.2
2	Co—Cu	19.0	2300	6.4	3.03	0.96	3.00	89.4
3	Co—Cu	15.0	1570	1.0	—	0.25	3.50	95.5

Bei Versuch 1 wurde von dem Gas auch eine Kondensationsanalyse gemacht und folgende Zusammensetzung in Volumprozenten bestimmt: 3.67 CH₄, 1.88 C₂H₆, 0.75 C₃H₈, 0.26 C₄H₁₀, 0.72 Benzindämpfe, 1.83 C₂H₄, 1.55 C₃H₆, 1.2 C₄H₈, 1.38 C₅H₁₀, 85.1 H₂, 1.78 N₂.

Es waren somit 7.28 % gesättigte Kohlenwasserstoffe und 5.96 ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden. Der Kohlenwasserstoffanteil des Gases hatte folgende Zusammensetzung in Volumprozenten: 27.7 CH₄, 14.3 C₂H₆, 5.6 C₃H₁₀, 2.0 C₄H₁₂, 5.4 Bezindämpfe, 13.8 C₂H₄, 11.7 C₃H₆, 9.1 C₄H₈, 10.4 C₅H₁₀.

Es war bereits früher bekannt, daß man durch Zersetzung von Eisencarbid höhere Kohlenwasserstoffe erhalten kann, und zwar im wesentlichen Propylen und Butylen. Auch unsere Kontakte gaben außer Methan vorwiegend ungesättigte Kohlenwasserstoffe, so daß also damit der Beweis erbracht ist, daß unsere Kontakte Carbide des Eisens und Kobalts enthalten¹⁾.

i) Dauernde Vergiftung.

Im Gegensatz zu der Lähmung, die durch die Regeneration des Kontaktes wieder aufgehoben werden kann, steht die Vergiftung durch sogenannte Katalysatorgifte, unter denen der Schwefel uns hauptsächlich interessiert. Die Ursache für die Vergiftung durch Schwefel wird meistens nicht in Einem Gehalt des Gases an Schwefelwasserstoff liegen, denn dieser läßt sich leicht beseitigen. Die Vergiftung dürfte vielmehr in der Hauptsache der Gegenwart von anderen noch stabileren Schwefelverbindungen. Kohlenoxysulfid dürfte kaum in Frage kommen, da es sich nach der Literatur mit Wasser sofort in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure zersetzt; es müßte also bei der Gaswäsche im Scrubber bereits zerlegt werden. Die genannten Schwefelverbindungen müssen auf alle Fälle beseitigt werden, wenigstens alle diejenigen, welche die Fähigkeit haben, mit dem Kontakt zu reagieren und ihn so zu verderben. Wie dies am besten geschieht, haben wir in einem besonderen Kapitel „Über die Gasreinigung“ bereits auseinandergesetzt. Wir haben schon darauf hingewiesen, daß die Vergiftung durch die Schwefelverbindungen sowohl aus dem Kontakt selbst, als auch aus den Gefäßwänden, vor allem aber aus der Kontakt während einer Betriebsperiode immer inaktiver wird, sich aber nicht wie im Falle einer Lähmung durch Oxydation wieder regenerieren läßt oder, daß seine Aktivität von Betriebsperiode zu Betriebsperiode kleiner wird, bis sich der Kontakt schließlich nicht mehr

30*

¹⁾ Wegen des Vorkommens von sogenannten Percarbidem vgl. Auch eine neuerdings erschienene Arbeit von U. Hofmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 61, 1180 (1928).

regenerieren läßt. Der krasseste Fall der Vergiftung ist der, daß der Kontakt nicht aktiv wird, indem er sich zwar reduzieren läßt, aber von dort ab keine Kontraktion zeigt und dieser Zustand auch weiterhin bleibt, wenn man typisch Aktivierungsmittel zusetzt. Der Eintritt der Vergiftung kann nach Abbrechen des Versuches durch eine Untersuchung des Katalysators auf Schwefel analytisch angewiesen werden. Doch kann man nicht sagen, daß der Kontakt immer vergiftet war, wenn man in ihm Schwefel findet; denn es kommt darauf an, oder der Schwefel in den Tiefen des Kontaktes steckt, oder ob er im Falle der Vergiftung über die Oberfläche ausgebreitet ist, ein Unterschied, der durch die Analyse nicht festgestellt werden kann. Dies alles gilt selbstverständlich nur, wenn der Kontakt nach den von uns angegebenen Vorschriften durch vorsichtiges Verglühen der Nitrats hergestellt worden ist. Nur dann können wir mit Sicherheit sagen, daß, wenn er bei Zusatz von Aktivierungsmitteln nicht aktiv wird, er vergiftet ist.

Außer den Vergiftungen durch Schwefel sind auch noch andere Kontaktgifte denkbar. Beispielsweise Silicium- oder Phosphorverbindungen, aber wir haben bisher keinen Beweise, daß, wenn unsere Kontakte Vergiftungserscheinungen zeigten, dies auf die genannten Stoffe nicht aber auf Schwefelverbindungen zurückzuführen wäre.

Über die Regenerierbarkeit im Falle typischer Vergiftung wäre folgendes zu sagen:

Nach Angaben in der wissenschaftlichen und in der Patentliteratur scheint es möglich, vergiftete Kontakt entweder durch Erhitzen mit Soda auf eine bestimmte Temperatur unter Zugabe von Oydationsmitteln oder durch Schmelzen mit Alkali so zu verändern, daß der Schwefel in lösliche Alkaliverbindungen übergeführt wird. Durch Auslaugen können dann diese entfernt werden. Die Durchführung eines derartigen Verfahrens zur Regenerierung evtl. vergifteter Kontakt wird man natrugemäß nicht wie die Regenerierung durch Luft nach der Lähmung im Kontaktapparat selbst ausführen können.

Daß eine gewisse Entgiftung durch Übergang von einem unreineren Gas stattfindet, haben wir an früherer Stelle (S. 407) erwähnt. Dort haben wir gezeigt, daß beim Übergang von Feingas zu Reingas¹⁾ ein Absinken der Kontraktion eintritt, das bei Rückkehr

¹⁾ Unter Reingas verstehen wir Wassergas, das von Schwefelwasserstoff befreit ist, aber noch organische Schwefelverbindungen enthält. Unter Feingas verstehen wir ein Wassergas, das auch von den organischen Schwefelverbindungen nach Möglichkeit befreit ist.

zu dem Feingas wieder aufgehoben wird. Man kann dieses Spiel jedoch nicht beliebig wiederholen. Auf die Dauer wird der Kontakt doch verdorben.

Wir haben auch versucht, durch reinen Wasserstoff eine Entgiftung des Kontaktes herbeizuführen. Dieser kann die Schwefelverbindungen des Kontaktes entsprechend der Gleichgewichtslage in Schwefelwasserstoff überführen und sie so aus dem Kontakt entfernen. Durch fortgesetztes Überleiten von reinem Wasserstoff müßte es gelingen, wenigstens einen Teil des Schwefels zu beseitigen. Wir haben den auf Seite 376 und Seit 456 erwähnten Eisen-Kupfer-Pulverkontakt mit Zusatz von basischem Magnesiumcarbonat, der insgesamt 3 Monate in Betrieb gewesen war, und nach dieser Zeit sich durch Regenerierung mit Luft nur mehr auf eine Kontraktion von 22 % bringen ließ, durch Überleiten von Wasserstoff während 24 Stunden bei 350° zu regenerieren versucht. Dabei entwichen erhebliche Mengen von Wasserstoff, wie die Reaktion mit Bleipapier zeigte. Der Kontakt wurde hierauf oxydiert und mit Wassergas bei 250° in der üblichen Weise betrieben. Nach 45 Stunden ziegte er eine Höchstkcontraktion von 3.7 %.

Wir haben nunmehr nochmals die Behandlung mit Wasserstoff und zwar bei 400° während 24 Stunden durchgeführt. Die Schwefelwasserstoffentwicklung war nicht mehr so lebhaft, nachzuweisen war sie jedoch immer noch. Der Kontakt wurde nunmehr nach der Oxydation in der üblichen Weise mit Wassergas betrieben; innhalb 41 Betriebsstunden zeigte er keinerlei Aktivität. Bemerkenswert ist, daß der Kontakt während der 19 Betriebsperioden durch das Regenerieren mit Luft sehr voluminös geworden war. Sein scheinbares Volumen hatte sich verdoppelt; eine Beobachtung, die auch bei anderen Pulverkontakten gemacht wurde. Nach der Wasserstoffbehandlung schrumpfte er jedoch stark ein und sein scheinbares Volumen war dann nicht größer als unmittelbar nach seiner Herstellung.

Dieser Versuch zeigt, daß die Behandlung eines teilweise vergifteten Kontaktes mit Wasserstoff keine Aktivierung herbeiführt, sondern daß im Gegenteil durch die Umwandlung der fixen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff eine Verteilung des Schwefels auf die ganze Kontaktfläche herbeigeführt wird, so daß schließlich eine völlige Vergiftung eintritt. Zu bemerken wäre übrigens auch noch, daß bei dem erwähnten Versuch die Regenerierung des Kontaktes durch Luft in den meisten Fällen und besonders zum Schluß in der Weise erfolgte, daß der Kontakt aus dem

Rohr herausgenommen wurde und in der schon beschriebenen Weise in einer Kupferschale unter Umrühren oxydiert wurde. Es mußten danach also vergiftete und nicht vergiftete Teilchen sich nebeneinander befunden haben. Trotzdem war der Kontakt vor der Behandlung mit Wasserstoff noch, wenn auch im geringen Maße aktiv gewesen. Erst durch die Wasserstoffbehandlung wurde dann der Schwefel von den vergifteten Stellen auf die noch aktiven Stellen übertragen.

Hätten wir die Behandlung des Kontaktes mit Wasserstoff sehr lange fortgesetzt, so wäre es immerhin denkbar, daß der Kontakt dann wieder aktiv geworden wäre.

Analog liegen die Verhältnisse wahrscheinlich auch bei der Regenerierung eines Kontaktes mit Wasserdampf. Auch hier haben wir in manchen Fällen beobachtet, daß der Kontakt nach dieser Behandlung in seiner Aktivität nicht besser, sondern schlechter wurde. Wahrscheinlich werden auch hier die nicht flüchtige umgewandelt und so über die ganze Kontaktoberfläche verteilt.

Es gelang uns anfangs nicht, technisch hergestelltes Wassergas soweit zu reinigen, daß der Kontakt monatelang frei von Vergiftung durch Schwefelverbindungen blieb. Dies zeigte sich dadurch, daß die Lähmung durch organische Rückstände mit Hilfe von Luft zwar immer wieder behoben werden konnte, die Wirksamkeit des Kontaktes sich jedoch immer mehr verminderte, insbesondere wenn man ganz kurze Kontaktschichten anwendete und kein Alkali dem Kontakte zusetzte. Wir haben deshalb Versuche mit sogenanntem synthetischen Wassergas gemacht, bestehend aus Wasserstoff, der zuerst durch Einwirkung von Natronlauge auf Aluminiumspäne und später auf elektrolytischem Wege hergestellt worden war und Kohlenoxyd, das in der üblichen Weise aus Ameisensäure und Schwefelsäure erzeugt wurde. Beide Gase waren, wie wir feststellten, schwefelfrei.

Mit diesem Gas haben wir unsere ersten Versuche durchgeführt, die jedoch immer nur kurze Zeit durchgeführt wurden. Später wurde dann technisches Gas verwandt, das wir in der im ersten Teil dieser Arbeit ausführlich geschilderten Weise von organischen Schwefelverbindungen möglichst weitgehend befreit hatten. Da mit einem Solchen Gas öfter ein Unwirksamwerden des Kontaktes beobachtet wurde, besonders wenn kurze Kontaktschichten zur Anwendung kamen, so haben wir dann auch Vergleichsversuche

zwischen synthetischem und technischem Gas gemacht. Während das technische Gas bei einer 5 cm langen Kontaktschicht von Eisen-Kupfer (4:1) auf Stuttgarter Masse bereits in der dritten Betriebsperiode, insgesamt nach 300 Stunden, eine Schädigung des Kontaktes erkennen ließ, konnte derselbe Kontakt mit synthetischem Gas durch 22 Betriebsperioden insgesamt 2400 Betriebsstunden benutzt werden. In den letzten beiden Betriebsperioden war er dann nicht mehr so aktiv. Worauf dies zurückzuführen ist, konnten wir noch nicht aufklären. Dieser Eisen-Kupferkontakt auf Stuttgarter Masse zeigte auch noch folgende Eigentümlichkeit:

In der 1. und 2. Betriebsperiode gab er bei 250° und 4 Liter Strömungsgeschwindigkeit pro Stunde eine Kontraktion von 24.3 bzw. 20.6 %. In den weiteren Betriebsperioden wurde dann immer nur eine durchschnittliche Kontraktion von 10 % erreicht; nur in einem Falle in einer 11. Betriebsperiode, bei welscher er sehr vorsichtig bei langsam bis 250° ansteigender Temperatur mit Wassergas in Betrieb genommen war, betrug die maximale Kontraktion 13.3 %. Eine Wiederholung unter gleichen Versuchsbedingungen ergab jedoch wieder nur Kontraktionen von 10 %. Worauf dieser Unterschied in der Aktivität bei den beiden ersten gegenüber den folgenden Betriebsperioden zurückzuführen ist, kann nur vermutet werden. Wahrscheinlich hängt dies mit einem gewissen Mangel an Alkali in dem Kontakt zusammen, da eine absichtliche Alkalisierung nicht vorgenommen wurde. Ein Eisen-Kupfer-Pulverkontakt, der mit 0.2 % Kaliumcarbonat versetzt worden war, zeigte, mit synthetischem Gas betrieben, diesen Abfah in der Aktivität nach der 2. Betriebsperiode nicht. Er zeigte während 10 Betriebsperioden immer dieselbe Kontraktion (bei 5 cm Schicht, 250° und 4 Liter Strömungsgeschwindigkeit durchschnittlich 22 %). Nach dieser Zeit ließ er sich nicht mehr regenerieren, ohne daß eine Vergiftung mit Schwefelverbindungen in Betracht kam, die ja ini synthetischen Gas nicht vorhanden sein konnten. Der Kontakt wurde in Salpetersäure gelöst, in der üblichen Weise aus dem Nitratgemisch wieder hergestellt und war dann wieder aktiv.

Später gelang es uns, das technische Wassergas mit einfachen Mitteln so zu reinigen, daß mindestens die gleichen Ergebnisse wie mit dem sogenannten synthetischen Gas erreicht wurden. Ein Kontakt aus Eisen-Kupfer auf Stuttgarter Masse in einer Schichtlänge von 5 cm mit gut gereinigtem technischem Wassergas betrieben, ist nach viermonatlicher Betriebsdauer noch ebenso aktiv wie zu Beginn des Versuches.

k) Verlauf der Synthese

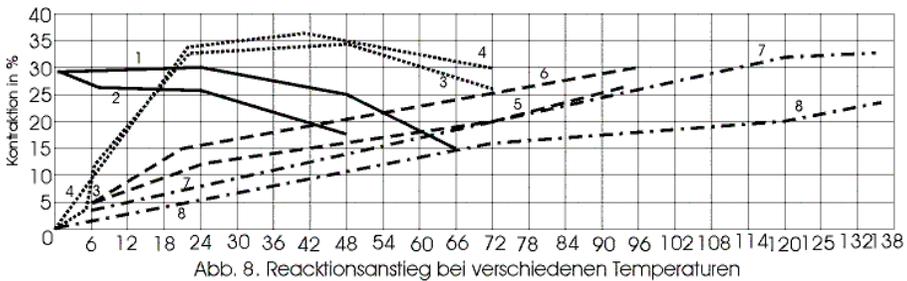
Nachdem wir in dem vorstehenden Kapitel die verschiedensten Bedingungen besprochen haben, die für die Erzielung der günstigsten Kontakte und für die beste Durchführung der Reaktion erforderlich sind, soll nunmehr etwas näher auf den Verlauf der Synthese bei den

meist angewandten Eisen-Kupferkontakten entweder auf Träger mit Suttgarter Masse aufgebracht oder in Pulverform verwendet, eingegangen werden. Wir erwähnten schon, daß wir unsere Kontakte anfangs mit Wasserstoff bei 350° reduzierten und sie dann bei niedrigeren Temperaturen, z. B. 250 — 270° , mit Wassergas betrieben. Später haben wir dann erkannt, daß es bei den Eisen-Kupferkontakten günstiger ist, nicht mit Wasserstoff zu reduzieren, sondern den in Oxydform befindlichen Kontakt mit Wassergas direkt bei möglichst niedriger Temperatur zu betreiben. Vorweg sei schon bemerkt, daß beide Arbeitsweisen letzten Endes zu denselben Ergebnissen führen, daß jedoch die zweite Arbeitsweise bequemer ist, insbesondere im Hinblick auf eine großtechnische Durchführung des Prozesses, bei dem die Verwendung des teureren Wasserstoffs möglichst vermieden werden muß.

Es wäre denkbar, daß ein besonders aktiver Kontakt erhalten wird, wenn man vorsichtig reduziert. Wir haben in dieser Richtung verschiedene Versuche angestellt, die jedoch ergaben, daß die Reduktion des Katalysators mit Wassergas bei der Reaktionstemperatur mit der während des Versuchs zur Anwendung kommenden Strömungsgeschwindigkeit genau so wirksame Kontakte ergibt wie eine ganz vorsichtig geleitete Reduktion. Wir haben auch versucht, ob man durch Verdünnen des Wassergases in der Reduktionsperiode aktivere Kontakte erhält, oder ob dies beim stufenweisen Reduzieren der Fall ist, derart, daß man zuerst bei 150° solange mit Wassergas arbeitet, bis keine sichtbare Reaktion mehr erfolgt und daß man dann in gleicher Weise den Prozeß bei allmählich steigenden Temperaturen durchführt, bis schließlich die eingetliche Reaktionstemperatur erreicht ist. Man kann sagen, daß durch derartige Arbeitsweisen zwar manchmal aktivere Kontakte erhalten wurden, daß dies jedoch nicht immer bestimmt eintritt, so daß wir schließlich zu der bequemeren Arbeitsweise zurückkehrten, nämlich bei der Versuchstemperatur mit einer Strömungsgeschwindigkeit zu reduzieren, die wir auch bei der eigentlichen Synthese zur Anwendung brachten, d. h. $4\frac{1}{2}$ /Std.

Wir wollen nun auf den Verlauf der Synthese bei dieser Arbeitsweise näher eingehen. Nimmt man zum Beispiel bei 250° den Eisen-Kupferkontakt (in Oxydform) mit Wassergas in Betrieb, so bemerkt man eine starke Reaktion, die sich in einer lebhaften Wasserbildung und in dem Auftreten von großen Mengen Kohlensäure im Reaktionsgas bemerkbar macht. In den ersten Minuten

nach der Inbetriebnahme kann man bis zu 90 % Kohlensäure im Reaktionsgas feststellen und die Kontraktion beträgt rund 50 %, d. h., sowohl das Kohlenoxyd als auch der Wasserstoff werden in diesem Stadium vollständig zu Kohlensäure und Wasser umgesetzt. Die sichtbare Wasserbildung wird jedoch bald schwächer und die Kontraktion fällt rasch auf 0 % ab. Die Dauer dieser Periode ist von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases resp. Von der Schichtlänge des Kontaktes abhängig. Bei 30 cm Schichten und 4 Liter Strömungsgeschwindigkeit dauert sie etwa 1—2 Stunden, bei 5 cm Schichten und gleicher Strömungsgeschwindigkeit 15 bis



1 u. 2. 1 Fe/1 Cu + 10 % bas. MgCO_3 , 270°.

3. 1 Fe/1 Cu + 10 % bas. MgCO_3 , }
 } 250°

4. 1/Fe/1 Cu + 10 % Na-Glaspulver. }

5. 4 Fe/1 Cu + 10 % Cr_2O_3 (Kahlbaum).

6. 4 Fe/1 Cu + 10 % Natrium-Aluminat ($\text{Al}(\text{OH})_3 + \frac{1}{3} \text{NaOH}$), 240°.

7. 1 Fe/1 Cu

8. 1 Fe/1 Cu + 10 % Natrium-Aluminat ($\text{Al}(\text{OH})_3 + \frac{1}{3} \text{NaOH}$), 230°.

20 Minuten. Bei den langen Kontaktschichten kann man dann gewöhnlich in der dritten Betriebsstunde das Auftreten von Ölgröpfchen beobachten und mißt man nun die Kontraktion, so bemerkt man, daß sie allmählich wieder ansteigt, um schließlich je nach der Reaktionstemperatur und nach der Beschaffenheit des Kontaktes mehr oder minder rasch ihren Höchstwert zu erreichen. Bei den 30 cm langen Schichten des Pulverkongaktes ohne besondere Aktivierung mit Alkali wurde die Höchstkontraktion bei 250° meist nach 24 Stunden erreicht. Bei niedrigeren Temperaturen, bei denen manche Kontakte auch schon aktiv wurden, z. B. bei 240 oder sogar 230°, war die Anlaufzeit entsprechend länger, nämlich 2—3 resp. 4—5 Tage. Schneller aktiv wurden die Kontakte, die auf Stuttgarter Masse aufgetragen worden waren, oder die

Pulverkontakte, die absichtlich mit Alkali aktiviert worden waren. Bei letzteren wurde die Höchstkontraktion oft schon nach 4—5 Stunden erreicht. In Kurventafel Abb. 8 sind einige typische Beispiele für die Anlaufzeit von verschiedenen Kontakten bei verschiedenen Temperaturen kurvenmäßig dargestellt.

Während des Reduzierens bemerkt man bei den Kontakten, die bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen hergestellt worden sind und daher meist noch geringe Mengen von Stickstoff in Form von Nitraten oder Nitriten enthalten, oft einen Geruch nach Ammoniak und aliphatischen Aminen, der sich jedoch nach einiger Zeit vollständig verliert. Die Eisen-Kupferkontakte geben während der Reduktion viel Wasser, jedoch nur solange, als ein starker Verbrauch des Gases stattfindet. Während der Kohlenwasserstoffbildung hört jedoch die sichtbare Wasserbildung vollständig auf und untersucht man das Reaktionsgas, so findet man, daß es nur geringe Mengen von Wasserdampf enthält. Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse so, daß das primär gebildete Wasser sich mit überschüssigem Kohlenoxyd an dem Eisen-Kupferkontakt entsprechend dem Wassergasgleichgewicht zu Kohlensäure und Wasserstoff umsetzt. Wie später ausgeführt werden wird, liegen die Verhältnisse bei den Kobaltkontakten anders. Hier werden neben Kohlensäure auch beträchtliche Mengen Wassergebildet. Arbeitet man bei den Eisen-Kupferkontakten mit sehr wasserstoffreichem Gas, so kann man unter Umständen auch während der Synthese Wasserbildung beobachten.

Wir wollen nun genauer einen Versuch besprechen, der die einzelnen Phasen des Prozesses während einer Betriebsperiode zeigt:

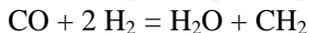
1) Über den Verlauf der Reaktion während einer Betriebsperiode

Um ein Bild zu gewinnen, wie der Verlauf der Reaktion während einer Betriebsperiode erfolgt, insbesondere wie sich die Reduktion des Kontaktes, die Carburierung, sowie das gegenseitige Verhältnis der gebildeten Kohlenwasserstoffe gestaltet, wurde folgender Versuch durchgeführt:

In ein Glasrohr von 7 mm lichter Weite wurde bei einer Schichtlänge von 5 cm genau 1 g Eisen-Kupfer- (4:1) Pulverkontakt, der mit 0.2 % K_2CO_3 aktiviert war, gebracht. Das zur Reaktion verwendete Wassergas wurde durch eine Gasuhr gemessen, dann in einer Friedrichschen Spirialwaschflasche mittels konzentrierter Kalilauge von Kohlensäure befreit, über Chlorcalcium getrocknet,

durch einen Strömungsmesser auf konstante Strömungsgeschwindigkeit kontrolliert und dann zur Entfernung der letzten evtl. Im Strömungsmesser aufgenommenen Wasserreste nochmals über Chlorcalcium geleitet. Dann trat das Gas in das Kontraktrohr ein. Am Austrittsende des Kontraktrohres war in der bereits früher geschilderten Weise (S. 341) ein bis in die heiße Zone reichendes Rohr eingeschoben, in dem sich die öligen Reaktionsprodukte absetzen konnten und so durch Wägung genau bestimmbar waren. Das Reaktionsgas strich dann, nachdem sich aus ihm die freiwillig kondensierenden Kohlenwasserstoffe niedergeschlagen hatten, durch ein Chlorcalciumrohr und wurde hierauf in zwei Kaliapparaten mit dahintergeschaltetem Chlorcalciumrohr von der Kohlensäure befreit. Dann trat das Gas in den Apparat für die Kondensationsanalyse, wo die höheren Kohlenwasserstoffe durch Abkühlen mit flüssiger Luft herausgenommen wurden. Der noch verbleibende Gasrest wurde in einem Glasgasometer aufgefangen. Alle 6 Stunden wurde die gewogene Absorptionsapparatur ausgewechselt, nur während der Reduktionsperiode erfolgte bereits nach zweistündigem Betrieb ein Wechsel. Nach jeder Auswechslung wurden die in der Absorptionsapparatur befindlichen Reste von Reaktionsgas durch trockene kohlenstofffreie Luft verdrängt und in den Glasgasometer, der das nicht absorbierte bzw. kondensierte Gas enthielt, gebracht. Nun wurde dessen Volumen unter Berücksichtigung von Barometerstand und Temperatur gemessen. Die kondensierten Kohlenwasserstoffe wurden in der üblichen Weise durch die Kondensationsanalyse bestimmt. Der gesamte Versuch dauerte 50 Stunden. Nach Beendigung desselben wurde durch eine Elementaranalyse des Kontaktes die während dieser Zeit aufgenommenen Mengen an Carbidkohlenstoff und an nicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen ermittelt. Der Kontakt wog nach beendigtem Versuch 0.8520 g und enthielt 0.0604 g Carbid-Kohlenstoff und 0.0367 g Kohlenwasserstoff. In den Tafeln 49—51 ist das bei dem Versuch ermittelte Zahlenmaterial angeführt¹⁾.

Entsprechend den Reaktionsgleichungen:



muß mit der Bildung der Kohlenwasserstoffe (als CH_2 gerechnet) die Bildung äquivalenter Mengen von Kohlensäure bzw. Wasser er-

¹⁾ Alle Gasvolumina sind auf trockenes Gas, 0° und 760 mm Quecksilberdruck umgerechnet.

Tafel 49.

Betriebs- abschnitt	Öl g	Gewichtszunahmedes CaCl ₂ -Rohres (H ₂ O) g	Gewichtszunahme d. Kaliapparate (CO ₂ + K.W.-Stoffe) g	Dauer Std.	zurück-
					CO ccm
I	0.0288	0.0278	0.3614	2 1/4	620
II	0.1533	0.0501	1.6342	6	889
III	0.4480	0.0305	1.3764	6	816
IV	0.1111	0.0257	1.3593	6	983
V	0.0790	0.0346	1.1674	6	1314
VI	0.0461	0.0192	0.8276	6	1840
VII	0.0305	0.0180	0.6477	6	2207
VIII	0.0219	0.0122	0.8129	6	2048
IX	0.0192	0.0085	0.5320	6 3/4	2492

Tafel 50.

Betriebs- abschnitt	ccm H ₂ in Form v.K.W.-Stoffen			ccm H ₂ als H ₂ O		ccm C in
	erfaßt	nicht erfaßt	im Kontakt	für die Bildung an K.W.- Stoffen	für die Reduktion des Kontaktes	erfaßt
I	84.2	—	—	—	90.0	66.0
II	766.8	21.7	—	—	62.3	607.7
III	738.3	127.8	8.4	37.6	—	562.7
IV	684.7	151.4	8.4	31.7	—	516.4
V	630.7	116.3	8.4	43.1	—	475.9
VI	490.4	61.5	8.4	23.9	—	356.4
VII	497.6	—	8.4	22.4	—	343.4
VIII	510.7	42.5	8.4	15.2	—	365.0
IX	581.7	8.0	8.4	10.6	—	263.1

Tafel 51.

Betriebs- abschnitt	Angewandtes Wassergas ccm	davon		Umgewan- delt		Erhalten		
		CO ccm	H ₂ ccm	CO %	H ₂ %	CH ₄ mg	Gasol mg	Benzin + Öl mg
I	2000	950	969	34.7	17.9	3.04	20.5	19.4
II	5130	2383	2538	62.7	33.5	39.5	116.4	239.1
III	4710	2176	2355	62.5	38.7	51.5	158.9	157.0
IV	4990	2304	2482	57.4	35.3	46.6	127.2	163.9
V	5360	2472	2678	46.9	29.7	43.8	148.8	118.6
VI	5610	2669	2724	31.1	21.5	40.3	123.5	70.7
VII	6120	2889	2993	23.6	17.7	52.1	121.1	54.8
VIII	6140	2865	3031	28.5	18.9	29.5	171.2	40.3
IX	6490	3040	3185	18.1	12.8	39.5	100.4	35.0

Tafel 49 cont'd.

erhalten	ccm C in			ccm H2 in		
	H ₂ ccm	CH ₄	Gasol	Benzin + Öl	CH ₄	Gasol
795	4.3	31.2	30.6	8.5	42.3	33.3
1687	55.4	175.9	378.6	110.8	249.9	406.0
1444	72.0	241.0	249.7	144.0	333.9	260.3
1606	65.3	193.7	257.4	130.6	262.8	291.3
1880	61.4	225.9	188.5	122.8	310.4	197.5
2140	56.4	187.5	112.5	112.8	259.4	118.2
2465	73.2	183.4	86.7	146.4	257.7	93.5
2454	41.3	259.7	64.0	82.6	359.7	68.4
2776	55.4	152.4	55.3	110.8	211.0	59.8

Tafel 50 cont'd.

Form v. K.W.-Stoffen		ccm C als Carbid	ccm C als CO ₂		
nicht erfaßt	im Kontakt		für die Bildung an K.W.	für die Bildung von Carbid	für die Reduktion des Kontaktes
—	—	79.4	66.0	79.4	39.2
21.7	—	36.1	328.7	36.1	158.5
127.8	8.4	—	661.3	—	—
151.4	8.4	—	644.5	—	—
116.3	8.4	—	557.5	—	—
61.5	8.4	—	402.4	—	—
—	8.4	—	330.0	—	—
42.5	8.4	—	400.7	—	—
8.0	8.4	—	268.9	—	—

Tafel 51 cont'd.

g pro cbm Wassergas				Summe von Benzin + Öl und nicht erfaßten K.W.-Stoffen	Insgesamt an K.W.-Stoffen gebildet g/cbm
CH ₄	Gasol	Benzin + Öl	nicht erfaßt K.W.-Stoffe		
1.52	10.3	9.7	—	9.7	21.5
7.7	22.6	46.5	2.6	49.1	79.4
10.9	33.7	33.4	16.9	50.3	94.9
9.4	25.5	32.8	18.9	51.7	86.6
8.2	27.8	22.1	13.5	35.6	71.6
7.2	22.0	12.6	6.8	19.4	48.6
8.5	19.8	9.0	—	9.0	37.3
4.8	27.8	6.6	4.3	10.9	43.5
6.1	15.5	5.4	0.8	6.2	27.8

folgen. Setzt man nun den gefundenen Kohlenwasserstoffmengen die durch Gewichtszunahme der Absorptionsapparatur ermittelten Wasser- und Kohlensäuremengen gegenüber, so findet man in den meisten Fällen eine größere Gewichtszunahme, als man nach den angeführten Gleichungen entsprechend der Kohlenwasserstoffbildung erwarten konnte. Diese Differenz kann durch verschiedene Umstände verursacht werden. Einmal kann ein Teil der gebildeten Kohlenwasserstoffe, z.B. in Form von Nebeln, sich an solchen Stellen der Apparatur niedergeschlagen haben, wo er sich der analytischen Kontrolle entzogen hat, dann können aber auch von der Kalilauge außer Kohlensäure noch Reaktionsprodukte absorbiert worden sein¹⁾, die entweder benzinartiger Natur waren, oder sauerstoffhaltige wasserlösliche Stoffe vorstellten. Zur Aufklärung dieser Fehler könnte man die gebildete Kohlensäure nicht nur durch die Gewichtszunahme der Kaliapparate, sondern auch noch durch Titration der Absorptionslauge bestimmen. Eine sich evtl. ergebende Differenz würde dann auf die Absorption von anderen Reaktionsprodukten außer Kohlensäure zurückzuführen sein. In unserem Falle haben wir eine solche Bestimmung nicht ausgeführt, da wir erst nach Beendigung des Versuches bei der Auswertung seiner Ergebnisse die Unstimmigkeiten zwischen den durch Gewichtszunahme der Absorptionsapparatur ermittelten Kohlensäure- und den ermittelten Kohlenwasserstoffmengen bemerken. Wir haben die nicht erfaßten Kohlenwasserstoffe annähernd in folgender Weise ermittelt:

Jedes Plus von 58 mg, das der Kaliapparat über die zu erwartenden Kohlensäuremengen hatte, muß, falls Absorption von Kohlenwasserstoffen eingetreten ist, 44 mg Kohlensäure und 44 mg Kohlenwasserstoffen entsprechen. Die so berechneten Mengen an nicht gefaßten Kohlenwasserstoffen müssen Mindestmengen darstellen. Wir haben sie in der Zahlentafel angeführt.

Wie aus Tafel 40 hervorgeht, erfolgt die Reduktion und Carburierung des Kontaktes in den ersten 8 Stunden. Die Kohlenwasserstoffbildung setzt jedoch auch schon in den ersten 2 Betriebsstunden ein und wird während des dritten Betriebsabschnittes, also von der 8. bis zur 14. Betriebsstunde. Von der 8. bis zur 26. Betriebsstunde 14beitet der Kontakt ziemlich gleichmäßig; dann läßt die Kohlenwasserstoffbildung nach. Be-

¹⁾ Dies wurde inzwischen nachgewiesen!

merkwürdig ist, daß die Menge des pro cbm Wassergas entstandenen Methans im größten Teil der Betriebsperiode keinen großen Schwankungen unterliegt. Dasselbe ist auch noch beim Gasol der Fall, von dem 20—30 g pro cbm gebildet wurden. Ganz erheblich verändern sich jedoch die Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen im Verlaufe einer Betriebsperiode. Sie sind zu Beginn des Versuches, sobald der größte Teil des Kontaktes reduziert ist, am größten und fallen dann in unsern Fall nach der 26. Betriebsstunde rasch ab. Die Menge der nicht erfaßten Kohlenwasserstoffe ist ebenfalls in den ersten 26 Betriebsabschnitt. Maximal wurden bei Einrechnung der nicht erfaßten Kohlenwasserstoffe 94.9 g Kohlenwasserstoffe pro cbm angewandtes Wassergas erhalten. Die Hälfte davon waren flüssige Kohlenwasserstoffe. Bezieht man die im Kontakt verbliebenen Kohlenwasserstoffe (0.0367 g) auf die gesamte über den Kontakt gegangene Wassergasmenge, so findet man, daß unter Umrechnung auf 1 cbm Wassergas 0.82 g im Kontakt verbleiben sind, an Carbid-Kohlenstoff ergab sich dann, in analoger Weise gerechnet, 1.35 g pro cbm. Interessant ist auch, zu berechnen, wieviel von dem gesamten angewandten Wassergas für die Reduktion und Carburierung verbraucht worden ist. Eine ganz einfache Rechnung zeigt, daß $349.7 \text{ ccm Kohlenoxyd} + \text{Wasserstoff} = 2.45 \%$ der gesamten für den Versuch verwandten Wassergasmenge zur Reduktion des Kontaktes verbraucht wurden. Für die Carburierung ergibt sich ein Verbrauch von $231 \text{ ccm Kohlenoxyd} = 1.63 \%$ von der Gesamtmenge des angewandten Wassergases.

In Tafel 51 sind auch die Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff in Volumprozenten angeführt, die bei der Reaktion verbraucht worden sind. Maximal wurden 62.5 % Wasserstoff verbraucht wurden. Der etwas höhere Umsatz in dem zweiten Betriebsabschnitt ist der noch nicht beendeten Reduktion und Carburierung zuzuschreiben.

Bezüglich der Reduktion wäre noch Zuzusagen, daß sicherlich in dem allerersten Stadium die Reduktion des Kupferoxydes erfolgte, die rasch zu Ende geht. Darauf beginnt wahrscheinlich erst langsam die Reduktion des Eisenoxydes, wobei gleichzeitig eine Carburierung des Eisens erfolgt. Aus diesem Verhalten erklärt sich der Abfall der Kontraktion auf 0 und ihr allmählicher Wiederanstieg. Die Reduktion des Eisenoxydes wird unzweifelhaft durch das metallische

fein verteilte Kupfer begünstigt; vor allem ist es dadurch möglich, die Reduktionstemperatur weitestgehend zu senken.

Interessante Beobachtungen haben wir über den Verlauf der Synthese durch Untersuchung des Charakters der entstandenen Reaktionsprodukte gemacht. Wie wir an anderer Stelle zeigen werden entstehen bei der Synthese sowohl gesättigte als auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe. In den einzelnen Benzinfraktionen haben wir bis über 70 % ungesättigte Bestandteile nachgewiesen. Im Verlaufe einer Betriebsperiode bleibt jedoch das Verhältnis der gesättigten Kohlenwasserstoffe, wie nachstehende Versuche zeigen, im Verlaufe einer Betriebsperiode zu. Wir haben das Öl, das an dem üblichen Eisen-Kupferkontakte auf Stuttgarter Masse in einer Schichtlänge von 30 ccm aus Wassergas bei 250° sich bildete, von Zeit zu Zeit auf seine Jodzahlen untersucht und dabei die in Tafel 52 angeführten Werte erhalten:

Tafel 52.

Betriebs- Stdn.	Kontrak- tion %	J. Z.	Betriebs- Stdn.	Kontrak- tion %	J. Z.
I. Betriebsperiode			II. Betriebsperiode		
23 ½	30.4	25.3	17 ¾	18.4	30.8
49 ½	31.0	29.2	43	25.2	34.7
76 ½	32.9	36.7	91 ½	27.7	43.7
97	32.3	39.8	115	31.4	46.7
120	29.2	40.4	140	30.4	49.3
143 ½	24.5	51.6	162	30.9	50.2
168	21.8	53.1	188	26.7	58.2
216	21.0	61.4	212	14.3	61.8
240	15.6	65	258	14.3	62.8

Ex zeigt sich ein allmählicher Anstieg der Jodzahlen und damit selbstverständlich auch der Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Qualitativ war der Verlauf in der ersten und zweiten Betriebsperiode gleich, quantitative Unterschiede zeigten sich jedoch. Parallel mit den ansteigenden Jodzahlen findet auch eine Verfärbung der anfallenden Öle und Paraffinbildung statt. Während am Anfang des Versuches farbloses Öl erhalten wird, tritt dann im Laufe der Betriebsperiode zuerst blauviolett fluoreszierendes Öl auf und schließlich fallen die Öle gelb gefärbt an. Das Auftreten der un-

gesättigten Kohlenwasserstoffe läßt auch einen Schluß über den Mechanismus der Synthese zu. Es ist höchst wahrscheinlich, daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe die primären Reaktionsprodukte darstellen, die dann durch Wasserstoffaufnahme in die gesättigten Kohlenwasserstoffe übergehen.

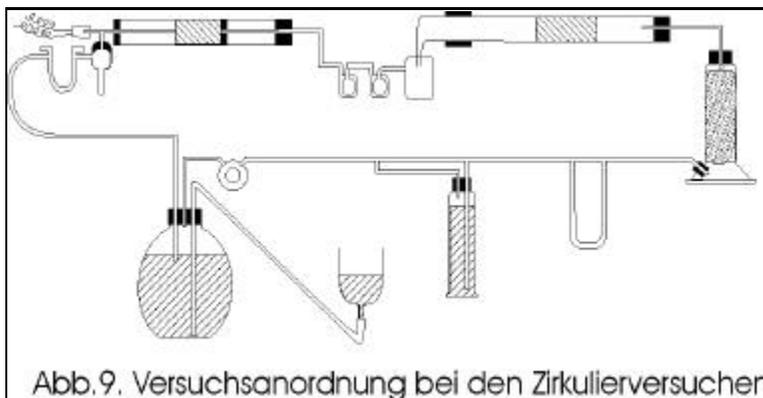
Wir haben bisher den Reaktionsverlauf nur bei den Eisen-Kupferkontakten besprochen. Die Kobalt-Kupferkontakte verhalten sich insofern etwas anders, als die Reduktion viel rascher erfolgt und die Kontakte sofort hohe Wirksamkeit erreichen. Auch hier kann man direkt mit Wassergas arbeiten, ohne den Kontakt vorher mit Wasserstoff bei höherer Temperatur zu reduzieren. Nach Beendigung der Reduktion fällt die Kontraktion nicht wie bei den Eisen-Kupferkontakten zuerst auf 0 ab, um dann allmählich wieder anzusteigen, sondern der Kontakt liefert sofort hohe Kontraktion. Während die Eisen-Kupferkontakte so gut wie ausschließlich Kohlensäure geben, erhält man bei den Kobalt-Kupferkontakten neben Kohlensäure auch beträchtliche Mengen Wasser, dementsprechend ist auch die beobachtete Kontraktion größer. Der weitere Verlauf der Synthese bei den Kobalt-Kupferkontakten gestaltet sich so, daß nach 2 bis 3 Stunden die erste Ölbildung zu bemerken ist. Dies gilt bei Verwendung von Kontakten von 30 cm Schichtlänge. Die Reaktionstemperatur kann bei den Kobalt-Kupferkontakten wesentlich niedriger gehalten werden, etwa auf 220°. Die anfallenden Öle werden fast immer farblos erhalten und sie werden auch im Laufe einer Betriebsperiode nicht gelb. Dementsprechend ist auch ihr Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen wesentlich geringer.

m) Zirkulier-Versuche.

Wie unsere Versuche gezeigt haben, gelingt es bei einem einmaligen Übergang des Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches über einen Eisen- oder Kobaltkontakt maximal etwa 50 % der Theorie an Kohlenwasserstoffen zu gewinnen. Um höhere Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen zu erzielen, kann man dann das Reaktionsgas nach Herausnahme des Benzins wieder über den Kontakt schicken und so noch weiter einen Teil des vorhandenen Kohlenoxyds in Kohlenwasserstoffe umwandeln. Bei dieser Arbeitsweise werden jedoch die beim ersten Übergang über den Kontakt gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe (Methan- und Gasol-Kohlenwasser-

stoffe nicht verändert und bei dem zweiten und der weiteren Behandlung des Reaktionsgases vermehren sich diese Kohlenwasserstoffe noch weiter.

Die größte Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen aus einem gemessenen Gasquantum kann man erzielen, wenn man das Reaktionsgas nach Herausnahme des Benzins bei 850° über einen Nickel- oder Kobaltkontakt schickt, an dem dann das Methan sowie die Gasolkohlenwasserstoffe mit der im Gas vorhandenen Kohlensäure reagieren unter Rückbildung von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Die Reaktion wurde von uns mit verschiedenen Katalysatoren an Methan-Kohlensäuregemischen untersucht¹⁾. Mit den Gasolkohlen-



wasserstoffen verläuft sie ebenso gut, es findet ein quantitativer Umsatz statt. Nach dem Übergang des Kohlensäure-Kohlenwasserstoffgemisches, verdünnt mit Kohlenoxyd und Wasserstoff, über Nickel- und Kobaltkatalysatoren wird immer kohlenwasserstofffreies Gas erhalten. Wir verwendeten einen Katalysator, der Nickel- und Aluminiumoxyd auf Stuttgarter Masse enthielt, dabei wurden Nickel- und Aluminiumoxyd im Gewichtsverhältnis 1 : 1.7 angewandt und 3 g dieses Gemisches waren auf 7 g Stuttgarter Masse aufgebracht.

Die Versuchsanordnung ist aus der Skizze Abb. 9 zu ersehen. In einem Säureballon befand sich über einer gesättigten Kocksalzlösung eine gemessene Gasmenge. Durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen führten drei Glasrohre. Das Gaseintrittsrohr

¹⁾ Brennstoff-Chem. 9, 30 (1928).

tauchte 1—2 cm in die Kocksalzlösung ein und dieser Stand wurde mit fortschreitender Abnahme des Gasvolumens durch allmähliches Herausziehen des Rohres konstant gehalten. Ein zweites Rohr, das durch einen Gummischlauch mit einem Niveaugefäß in Verbindung stand, reichte bis auf den Boden des Ballons und gestattete das Zufließenlassen von Kochsalzlösung entsprechend dem Gasverbrauch. Das Gasaustrittsrohr endete unmittelbar unter dem Gummistopfen. Das Gas ging hierauf durch eine kleine exzentrische Kapselpumpe, welche den Gasstrom bewegte. Hinter dieser Pumpe befand sich ein mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehener Mischzylinder. Durch die eine Bohrung des Stopfens führte ein T-Stück bis auf den Boden des Gefäßes, während die andere Bohrung ein kurzes innerhalb des Stopfens endigendes Glasrohr aufnahm. Der Glaszylinder war bis zu einer Höhe von 20 cm mit Wasser gefüllt und diente als Regulator für den Druck, der sich entsprechend der Flüssigkeitshöhe einstellte. Durch den einen Schenkel des T-Stückes entwich durch das Wasser der Gasüberschuß und konnte durch das zweite Rohr wieder in den Vorratsballon zurückgeleitet werden. Der Gasstrom wurde hierauf mit einem Präzisionsquetschhahn nach Pregl geregelt, durch einen Strömungsmesser auf eine bestimmte und konstante Strömungsgeschwindigkeit eingestellt, durch einen Schlorcalciumturm getrocknet und dann in das Kontaktrohr geführt. Beim Gasaustritt wurden die gebildeten flüssigen Reaktionsprodukte in der auf Seite 340 beschriebenen Vorrichtung gesammelt. Hierauf ging das Reaktionsgas durch vier Schraubenkaliapparate nach Friedrichs, die mit Paraffinöl gefüllt waren. Hier wurde das Benzin herausgewaschen und das benzinfreie Gas ging dann über den schon beschriebenen Nickel-Aluminiumoxydkontakt, der sich in einer Schichtlänge von 10 cm in einem Porzellanrohr befand. Dieses wurde in einem elektrischen Ofen auf 850° erhitzt. Um die schon bei niedrigerer Temperatur im leeren Porzellanrohr leicht erfolgende Zersetzung der im Gas vorhandenen Kohlenwasserstoffe in C und H₂ zu verhindern, wurden dieses durch ein kapillares Quarzrohr, das bis an den Kontakt reichte, rasch an diesen herangeführt. Der tote Raum, der vom Rohranfang bis zum Kontakt vorhanden war, wurde durch einen Asbestpfropfen, der an der Gasaustrittsstelle des kapillaren Quarzrohres befestigt war, abgeschlossen. Durch diese Vorrichtung gelingt es, die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe außerhalb der Kontakte zu verhindern und die Kohlenwasserstoffe quantitativ mit dem Kohlen-

oxyd unter Bildung von Kohlenoxyd und Wasserstoff in Reaktion zu bringen. Das umgewandelte Gas trat dann durch ein T-Stück (vgl. Die Skizze) aus; an dessen einem Schenkel war ein tariertes Auffanggefäß für das Reaktionswasser angeschlossen, durch den anderen Schenkel wurde ein unglasiertes Porzellanrohr geführt, das bis an den Kontakt reichte und in dem sich ein Platin-Platin-Rhodium-Thermoelement befand. Hinter das Auffanggefäß für das Reaktionswasser war ein tariertes Chlorcalciumrohr geschaltet, so daß das Reaktionswasser genau ermittelt werden konnte. Hierauf ging das trockene Gas wieder in den Vorratsballon zurück.

Durch eine entsprechende Umleitung am Kontaktrrohr und am Umwandler, deren nähere Einrichtung wir auf Seite 340 beschrieben haben, konnte dann die Volumkontraktion bzw. Expansion (letztere bei dem Umwandler) gemessen werden. Das bei diesen Messungen in einem Glasgasometer aufgefangene Gas konnte durch einen Dreiweghahn wieder in den Vorratsballon gedrückt werden, so daß keinerlei bei der Auswertung der Versuche zu berücksichtigende Gasverluste entstanden.

Versuch 1.

Wir benutzten einen Kontakt, der aus Eisen-Kupfer (4:1) auf Stuttgarter Masse bestand. Er kam in einer Schichtlänge von 10 cm zur Anwendung in dem üblichen Kontaktrrohr von 14 mm lichter Weite. Der Kontakt wurde mit Wassergas bei 240° reduziert, und erst als die Reduktion und Carbulierung vollendet war, wurde er für den eigentlichen Versuch verwendet, so daß in den nachstehend angeführten Versuchszahlen die für Reduktion und Carbulierung nötige Gasmengen nicht enthalten sind, sondern das gesamte verbrauchte Gas für die Kohlenwasserstoffsynthese in Frage kommt. Die Apparatur wurde mit ϕ m zur Verwendung kommenden Versuchsgas, dessen genaue Zusammensetzung in Tafel 53 angeführt ist und das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1:2 enthielt ausgespült und außerdem der Vorratsballon mit einer genau gemessenen Menge, dieses Gases gefüllt. Hierauf wurde die Zirkulierpumpe in Gang gesetzt. Der Gasstrom wurde durch den Präzisionsquetschhahn auf eine Strömungsgeschwindigkeit von 10 Liter pro Stunde eingestellt. Die Umlaufpumpe hatte selbstverständlich eine größere Leistung. Der Gasüberschuß wurde in der oben beschriebenen Weise in den Vorratsballon zurückgeführt. Die Reaktionstemperatur betrug 240°. Der Versuch ging insgesamt 16 Stunden. Nach dieser Zeit war im Vorratsballon kein Gas mehr vorhanden. Das Restgas von 905 ccm (bei 0°, 760 mm, trocken gemessen) füllte gerade das Apparatvolumen aus. In Tafel 53—55 sind die bei dem Versuch ermittelten Zahlenwerte angeführt. Aus der Menge und der Zusammensetzung des Ausgangsgases und des Endgases errechnet sich dann der Verbrauch an den einzelnen Gasbestandteilen. Daraus und aus der Menge der flüssigen Reaktionsprodukte konnte dann wieder eine genaue Kohlenstoff-Wasserstoff- und Sauerstoffbilanz aufgestellt werden. Die Differenz zwischen den im verbrauchten Gas vor-

handenen Kohlenstoff-Wasserstoff- und Sauerstoffmengen und denen der flüssigen Reaktionsprodukte ergibt dann die im Kontakt verbliebenen Kohlenwasserstoffmenge. Da bereits vor der Benutzung des Kontaktes die Reduktion und Carburierung erfolgt war, so handelt es sich nur um Kohlenwasserstoffe.

In Tafel 56 sind die aus den gefundenen Zahlen errechneten Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen angeführt, und zwar bezogen auf den cbm angewandtes und auf den cbm verbrauchtes Gas. Es ergibt sich daraus, daß auf den cbm angewandtes Gas gerechnet 153.3 g Öl und Benzin entstanden sind, was 74.5 % der Theorie entspricht. Im Kontakt sind pro cbm angewandtes Gas 32.6 g festes Paraffin verblieben = 15.9 % der Theorie an zu erwartenden Kohlenwasserstoffen. Die Gesamtausbeute betrug also 185.9 g pro cbm Ausgangsgas = 90.4 % der Theorie. Auf den cbm verbrauchtes Gas käme also 169.0 g Öl und Benzin und 36.1 g festes im Kontakt verbliebenes Paraffin.

Versuch 2.

Versuch 2 wurde in derselben Weise ausgeführt. Die Zusammensetzung des Gases war dieselbe. Die Reaktionstemperatur betrug 245°. Die Reduktion und Carburierung des Kontaktes erfolgte in gleicher Weise wie bei Versuch 1. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 4 l/Std. und die Kontraktion war dann anfangs 15 % und gegen Ende des Versuchs 11 %. Insgesamt dauerte der Versuch 17 ½ Stunde. Der bei diesem Versuch verwandte Kontakt war derselbe wie bei Versuch 1, nur war er nachträglich mit 2 % Kaliumcarbonat, bezogen auf die Oxyde, imprägniert worden. Die Versuchsergebnisse sind in Tafel 57—60 angeführt. Wegen der Alkalisierung des Kontaktes waren diesmal beträchtliche Mengen Paraffin in ihm verblieben.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse, die in Tafel 60 zu finden ist ergibt, daß pro cbm angewandtes Gas nur 27.8 % der

Tafel 53.

	Ausgangsgas		Endgas		Verbrauchtes Gas			
	%	ccm	%	ccm	ccm	C ccm	H ₂ ccm	O ₂ ccm
CO ₂	1.6	167	2.2	20	147	147	—	147
O ₂	0.1	10	0.0	—	10	—	—	10
CO	31.3	3 275	34.2	309	2966	2966	—	1483
H ₂	65.0	6 800	36.1	327	6473	—	6473	—
N ₂	2.0	209	27.5	249	—	—	—	—
	100.0	10 461	100.0	905	9596	3113	—	1640

Tafel 54.

Flüssige Reaktionsprodukte					
	g	ccm	C ccm	H ₂ ccm	O ₂ ccm
Öl	0.271 }	2566	2566	2566	1632
Benzin	1.332 }				
H ₂ O	2624				
			2566	5830	1632

Tafel 55.

	Verbrauch ccm	In den gefundenen flüssigen Reaktionsprodukten ccm	Differenz ccm
C	3113	2566	547
H ₂	6473	5830	643
O ₂	1640	1632	8

Tafel 56.

Flüssige und feste K.W.-Stoffe erhalten:				
	je cbm Ausgangsgas		je cbm verbrauchtes Gas	
	g	% d. Theorie	g	% d. Theorie
abgeschiedenen	153.3	74.5	169.0	82.4
im Kontakt	32.6	15.8	36.1	17.6
Gesamt	185.9	90.3	205.1	100.0

Tafel 57.

	Ausgangsgas		Endgas		Verbrauchtes Gas			
	%	ccm	%	ccm	ccm	C ccm	H ₂ ccm	O ₂ ccm
CO ₂	1.4	146	1.7	22	124	124		124
O ₂	0.3	30	0.0		30			30
CO	30.9	3 237	26.7	342	2895	2895		1448
H ₂	65.1	6 813	53.2	681	6132		6132	
N ₂	2.4	247	18.4	236	11			
	100.1	19 473	100.0	1281	9192	3019	6132	1602

Tafel 58.

Flüssige Reaktionsprodukte					
	g	ccm	C ccm	H ₂ ccm	O ₂ ccm
Öl	0.360 } 0.2295 } 2.216 }	944 2757 944	944	944	1379 1379
Benzin					
H ₂ O					

Tafel 59.

	Verbrauch	in den gefundenen flüssigen Reaktions- produkten	Differenz
	ccm	ccm	Ccm
C	3019	944	2075
H ₂	6132	3701	2431
O ₂	1602	1379	223

Tafel 60.

Flüssige und feste K.W.-Stoffe erhalten:				
	je ccm Ausgangsgas		je ccm verbrauchtes Gas	
	g	% d. Theorie	g	% d. Theorie
Abgeschieden	56.3	27.8	64.2	31.2
im Kontakt	124.0	61.5	141.3	68.8
Gesamt	180.3	89.3	205.5	100.0

Theorie an flüssigen, öligen und benzinartigen Reaktionsprodukten direkt erhalten wurden, während 61.5 % der Theorie im Kontakt verblieben. Die Gesamtausbeute war 89.3 % der Theorie.

n) Über die Zusammensetzung des Reaktionsgases und über die Herstellung eines möglichst heizkräftigen Endgases

Wir haben zwar bei den verschiedensten Gelegenheiten die durchschnittliche Zusammensetzung des Reaktionsgases, wie es an den Eisen- oder Kobaltkontakten erhalten wird, angeführt. In diesem Abschnitt möchten wir jedoch noch etwas näher darauf

eingehen und dann auch die Möglichkeiten besprechen, den Heizwert des Reaktionsgases durch weitere katalytische Behandlung noch zu erhöhen.

Betrachten wir zuerst ein Reaktionsgas, wie es an einem normalen Eisen-Kupferkontakt aus Wassergas erhalten wurde, z. B. bei dem auf Seite 474 beschriebenen Versuch „über den Verlauf der Reaktion während einer Betriebsperiode“. Im dritten Betriebsabschnitt, in dem der Kontakt seine höchste Wirksamkeit hatte, wurde ein Reaktionsgas erhalten, das nach Herausnahme der Benzindämpfe folgende Zusammensetzung in Volumprozenten besaß: 20.4 CO₂, 25.2 CO, 44.7 H₂, 2.28 CH₄, 1.27 C₂H₄ + C₂H₆, 2.29 C₃H₆ + C₃H₈, 4.0 N₂.

Aus dieser Zusammensetzung errechnet sich ein oberer Heizwert von 3090 WE/cbm. Das kohlenstofffreie Gas besitzt dann einen Heizwert von 2880 WE/cbm. Der Heizwert des kohlenstofffreien Gases hat also gegenüber dem Heizwert des angewandten Wassergases zwar eine wesentliche Erhöhung erfahren, wegen der großen Menge von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen, die erhalten worden sind, ist dieser jedoch noch nicht so hoch, wie in solchen Fällen beobachtet wurde, wo die Reaktion hauptsächlich in der Richtung der Bildung von Gasol und Methan vor sich ging. Wie jedoch obiges Beispiel zeigt, enthält das Reaktionsgas noch beträchtliche Mengen von Kohlenoxyd und Wasserstoff, aus denen man entweder durch einen zweiten Lauf des Gases über einen Eisen-Kupferkontakt noch flüssige Kohlenwasserstoffe gewinnen kann, oder die man durch Überleiten des Gases über einen Nickelkontakt wenigstens teilweise in Methan umwandeln kann. Wir haben solche Versuche durchgeführt, um zu sehen, ob es möglichst, aus dem Abgas der Benzinsynthese ein sehr heizkräftiges Gas zu erhalten.

Wir verwandten dazu ein Reaktionsgas, das von einem Eisen-Kupferkontakt stammte. Das Gas wurde während einer Betriebsperiode gesammelt, während welcher der Kontakt zuerst gute und dann eine sich vermindernde Aktivität besaß. Die durchschnittliche Kontraktion betrug bei dem Versuch 25—30 % und das Reaktionsgas enthielt 23—31 % CO₂, 11—18 % CO und 44 bis 46 % H₂; der Rest war etwas Methan und Stickstoff. Das Benzin und auch das Gasol waren aus dem Gas vor dem Überleiten über Nickel durch aktive Kohle herausgenommen worden. Für die katalytische Behandlung des Reaktionsgases von der Benzinsynthese kam ein Nickel-Aluminiumoxyd-Kontakt zur Verwendung,

der 15 % vom Gewicht des Nickels Aluminiumoxyd enthält. Er war durch Zusammenschmelzen und Verglühen der Nitrats erhalten worden. Der Kontakt wurde bei 350° mit Wasserstoff reduziert und dann bei 250° verwendet. In Tafel 61 ist die Zusammensetzung in Volumprozenten des Gases von der Benzinsynthese vor und nach dem Überleiten über den Nickelkontakt angeführt:

Tafel 61.

	CO ₂ %	s.K.W. %	O ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %	X ₂ %
Vor dem Überleiten über den Ni-Kontakt	31.3	0.0	0.3	10.0	43.9	2.9	11.6
Nach dem Überleiten über den Ni-Kontakt	45.7	0.3	0.4	1.2	15.2	23.0	14.2

Wir haben dann mit dem Reaktionsgas desselben Eisen-Kupferkontaktes auch einen Umwandlungsversuch bei 230° durchgeführt und dabei folgendes Ergebnis erzielt (Tafel 62):

Tafel 62.

	CO ₂ %	s.K.W. %	O ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %	X ₂ %
Vor dem Überleiten über den Ni-Kontakt	31.0	0.3	0.5	10.6	42.0	1.4	1.6
Nach dem Überleiten über den Ni-Kontakt	49.2	0.1	0.5	0.2	2.2	25.2	2.9

Rechnet man aus der Kontraktion die gebildeten Liter von den Einzelnen Gasbestandteilen aus, welches aus 100 Litern Gas von der Benzinsynthese erhalten wurden, so ergibt sich folgendes Bild (Tafel 63):

Tafel 63.

	CO ₂ %	s.K.W. %	O ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %	X ₂ %
Vor dem Überleiten über den Ni-Kontakt	31.0	0.3	0.5	10.6	42.0	1.4	1.6
Nach dem Überleiten über den Ni-Kontakt	27.8	0.0	0.3	0.4	1.5	14.1	1.6
	-3.2	—	—	-10.5	-10.5	+12.7	—

Es sind 13.7 Liter $\text{CO}_2 + \text{CO}$ verschwunden, während sich 12.7 Liter CH_4 gebildet haben. Diese kleine Differenz ist wohl dadurch verursacht, daß das Sperrwasser aus dem stark kohlenensäurehaltigen Gas etwas Kohlensäure (1 %) herausgelöst hat. Es sind somit 2.2 Liter Kohlensäure und 10.5 Liter Kohlenoxyd zu Methan reduziert worden, was einem Verbrauch an Wasserstoff von 40.3 Litern entsprechen würde, während der tatsächliche Verbrauch 40.5 Liter war. Der errechnete Wert stimmt somit gut mit dem beobachteten überein. Aus diesen Versuchen sehen wir auch, daß außer dem Kohlenoxyd auch noch geringe Mengen Kohlensäure reduziert worden sind. Der Wasserstoff ist bis auf eine geringe Menge vollständig aufgebraucht worden und das Kohlenoxyd bis auf Spuren verschwunden.

Betrachten wir den oberen Heizwert des Reaktionsgases von der Benzinsynthese, so ist dieser bei dem kohlenensäurehaltigen Gas 2020 WE/cbm und bei dem kohlenäurefreien 2900 WE/cbm. Durch die katalytische Umwandlung des kohlenensäurehaltigen Gases am Nickelkontakt wird ein kohlenensäurehaltiges Reaktionsgas von 3010 WE/cbm erhalten und nach Herausnahme der Kohlensäure ergibt sich ein Gas mit 6000 WE/cbm. Aus 1 cbm Wassergas wurden bei der Benzinsynthese 740 Liter Reaktionsgases erhalten und aus diesem konnte man dann über dem Nickelkontakt 415 Liter kohlenensäurehaltiges heizkräftiges Gas gewinnen. Nach dem Herauswaschen der Kohlensäure ergaben sich also 210 Liter eines Gases von 6000 WE/cbm.

Wir wollen hier noch eine kleine Betrachtung über die Verteilung des im Ausgangsgas vorhandenen Heizwertes auf die gebildeten Reaktionsprodukte anstellen: In dem aus 1 cbm erhaltenen und am Nickelkontakt umgewandelten Gas von der Benzinsynthese sind $0.211 \times 6000 = 1270$ WE enthalten. Bei der Methanbildung und bei der Benzinbildung werden, wie in dem nächsten Kapitel gezeigt wird, etwa 22 % vom Wärmehalt des angewandten Wassergases an Reaktionswärme frei, also $3800 \times 0.22 = 616$ WE. Da das Kohlenoxyd und der Wasserstoff des angewandten Wassergases restlos in Öl, Benzin, Gasol und Methan umgewandelt worden ist, so muß diese Wärmemenge von 616 WE vollständig in Rechnung gesetzt werden. Von den ursprünglich vorhandenen 2800 WE sind somit 1270 WE im Endgas vorhanden, während 616 WE als Reaktionswärme frei wurden. Für die Bildung von Öl, Benzin und Gasol stehen somit noch 915 WE zur Verfügung. 1 kg dieser Kohlenwasser-

stoffe hat einen Heizwert von 11000 WE, so daß die 914 WE der Bildung von 83 g Öl + Benzin + Gasol entsprechen würden, eine Ausbeute, die mit unseren Erfahrungen gut übereinstimmt. Von diesen 83 g sind etwa 45 g als flüssige Kohlenwasserstoffe anzusehen, der Rest ist Gasol. Falls man das Gasol nicht aus dem Gas entfernen würde, müßte man zu dem Wärmeinhalt der 211 Liter Kohlenstoffsaurefreies Reaktionsgas, der 1270 WE beträgt, noch 420 WE hinzufügen. Das Gasol würde dabei ein Volumen von etwa 18 Litern einnehmen, so daß 211 + 18 Liter gasolhaltiges Endgas einen Heizwert von 1690 WE hätten, d. h. 1 cbm dieses Gases würde einen Heizwert von 7400 WE besitzen. Man kann also durch Umwandlung des Reaktionsgases von der Benzinsynthese an einem Nickelkontakt ein sehr heizkräftiges Gas erzeugen.

Wir haben dann mit einem Reaktionsgas von der Benzinsynthese auch Versuche am Nickelkontakt bei höherer Temperatur durchgeführt, die jedoch keine besseren Ergebnisse aufwiesen.

Schließlich wurden dann Versuche angestellt, bei denen zu dem Reaktionsgas der Benzinsynthese noch Wasserstoff hinzugefügt wurde, und zwar geschah dies in der Absicht, auch die im Gas vorhandene Kohlenstoffsaure zu Methan zu reduzieren. Ein Mischgas aus Reaktionsgas von der Benzinsynthese und Wasserstoff von der in der in Tafel 64 angeführten Zusammensetzung in Volumprozenten ergab, über den oben erwähnten Nickelkontakt bei 250° geleitet, ein Reaktionsgas, dessen Zusammensetzung ebenfalls in Tafel 64 zu finden ist.

Tafel 64.

	CO ₂ %	s.K.W. %	O ₂ %	CO %	H ₂ %	CH ₄ %	X ₂ %
Mischgas	9.2	0.2	0.5	9.5	73.7	0.4	6.5
Nach dem Überleiten über den Ni-Kontakt	1.0	0.1	0.3	0.0	15.4	67.4	15.8

Man sieht, daß es dadurch gelingt, nicht nur das Kohlenoxyd, sondern auch die Kohlenstoffsaure bei 250° so gut wie vollständig zu Methan zu reduzieren. Ein derartiges Verfahren hätte vielleicht dann Bedeutung, wenn man im Laufe des Prozesses an anderer Stelle wasserstoffreiches Gas gewinnen kann, z. B. durch Zersetzen eines carburierten Kontaktes mit Wasserdampf, wie es an anderer Stelle beschrieben worden ist. Eine Kombination der verschiedenen Ver-

fahren könnte dann zu flüssigen Kohlenwasserstoffen und einem sehr heizkräftigen Gas führen. Bei den Versuchen über die Reduktion von Reaktionsgas an Nickelkontakten zu Methan haben wir dann auch bemerkt, daß mit wasserstoffreichen Gasen, wie sie bei dem Reaktionsgas vorliegen, der Nickelkontakt seine Wirksamkeit unbeschränkt lange beibehält. Anders liegen jedoch die Verhältnisse, wenn man über diesen Nickelkontakt Wassergas schickt; dann bemerkt man, daß die Wirksamkeit des Kontaktes bald nachläßt.

Wir haben auch noch einen Versuch, der uns die Umwandlung von schon über den Kontakt gegangenen Gas an einem Nickelkontakt zeigen sollte, in folgender Weise ausgeführt:

Unmittelbar hinter den auf Seite 379 beschriebenen Eisen-Kupfer-Zinkoxyd-Kontakt mit Zusatz von 20 cm zur Anwendung kam, wurde in demselben Ofen der vorhin erwähnte Nickel-Aluminiumoxydkontakt in einer Schichtlänge von 10 cm geschaltet. Die Reaktionstemperatur betrug 270° , im Block gemessen. Wir arbeiteten mit Wassergas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. Es wurde eine Höchstkontraktion von 56.9 % gemessen und eine nach 21 Betriebsstunden genommene Gasprobe gab bei einer Kontraktion von 46.5 % pro cbm Ausgangsgas 61.6g Methan, 45.3g Gasol und 13.6g Benzin. Ölbildung war vorhanden; die Ölmenge wurde jedoch nicht bestimmt. Der Nickelkontakt beeinflußt die Gasol- und Benzinausbeute, wie ein Vergleich mit dem auf Seite 379 beschriebenen Versuch zeigt, nicht wesentlich. Dagegen erhöht sich die Menge des Methans ganz beträchtlich. Das benzinfreie Reaktionsgas hatte folgende Zusammensetzung in Volumprozenten: 33.7g CO_2 , 41.0 $\text{CO} + \text{H}_2$, 16.2 CH_4 , 1.6 $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$, 3.24 $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6$, 4.3 N_2 .

1 cbm Gas hat somit einen oberen Heizwert von 3820 WE; das kohlenstofffreie Gas besitzt dann einen Heizwert von 5730 WE.

Das anfallende Öl wurde bei diesem Versuch zuerst farblos erhalten, im Laufe des Versuchs färbte es sich jedoch auch gelb.

o) Über die Wärmetönung des Prozesses.

Die Wärmetönung des Prozesses läßt sich leicht errechnen auf Grund der Verbrennungswärmen der einzelnen Reaktionsteilnehmer, die mehr oder minder genau bekannt sind. Nachstehend

sind einige Gleichungen angeführt für die Bildung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe bis zum Hexan unter Annahme, daß sich als einziges sauerstoffhaltiges Reaktionsprodukt Kohlensäure bildet.

Methan: $2 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 59.4$ (21.7 %).

Äthan: $4 \text{ CO} + 3 \text{ H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + 2 \text{ CO}_2 + 104.9$ (22.0 %).

Propan: $6 \text{ CO} + 4 \text{ H}_2 = \text{C}_3\text{H}_8 + 3 \text{ CO}_2 + 152.4$ (22.4 %).

Pentan: $10 \text{ CO} + 6 \text{ H}_2 = \text{C}_5\text{H}_{12} + 5 \text{ CO}_2 + 250.9$ (23.0 %).

Hexan: $12 \text{ CO} + 7 \text{ H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{14} + 6 \text{ CO}_2 + 295.4$ (22.8 %).

Äthylen: $4 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{ CO}_2 + 63.0$ (15.4 %).

Propylen: $6 \text{ CO} + 3 \text{ H}_2 = \text{C}_3\text{H}_6 + 3 \text{ CO}_2 + 113.9$ (18.6 %).

Amylen: $10 \text{ CO} + 5 \text{ H}_2 = \text{C}_5\text{H}_{10} + 5 \text{ CO}_2 + 212.0$ (20.7 %).

In der Klammer befindet sich eine Angabe, die zeigt, wieviel Prozent vom oberen Heizwert des Gases bei der Reaktion an Wärme frei werden. Für die Bildung der gesättigten Kohlenwasserstoffe ergibt sich nun, daß dieser Prozentsatz ungefähr denselben Wert hat, gleichgültig ob sich Methan oder höhere Kohlenwasserstoffe bilden. Anders liegen die Verhältnisse bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Hier werden für Äthylen und Propylen wesentlich niedrigere Werte erhalten. Bei den höheren Kohlenwasserstoffen, z. B. beim Amylen, nähert sich aber dieser Wert schon bereits dem bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen gefundenen. Die Zahlen, insbesondere die auf den Kubikmeter Ausgangsgas gerechneten, zeigen, daß die Wärmetönung des Prozesses eine ganz erhebliche ist.

Wir wollen uns nun die Frage vorlegen, wie hoch könnte sich das Gas erhitzen, wenn die Reaktionswärme nicht von dem Katalysator aufgenommen und durch die Wärmeleitfähigkeit des Katalysators und des Gases abgeleitet würde. Wenn wir unserer Rechnung zugrunde legen, daß sich 50 % des im Wassergas vorhandenen Kohlenoxyds zu höheren Kohlenwasserstoffen umsetzen und wir z. B. an Hand der für Pentan gegebenen Gleichung die Rechnung ausführen, so ergibt sich für die Annahme von Kilogrammolen folgendes;

$20 \text{ CO} + 20 \text{ H}_2 = 10 \text{ CO} + 14 \text{ H}_2 + 5 \text{ CO}_2 + \text{C}_5\text{H}_{12} + 250 \text{ 900}$
Wärmeeinheiten, d. h. 40 X 22.4 cbm Ausgangsgas werden 30 X 22.4 cbm Endgas geben, so daß eine Volumkontraktion von 25 % eintritt. Bei vielen Versuchen haben wir eine wesentlich höhere Volumkontraktion gemessen, so daß unsere Rechnung für einen Umsatz vorgenommen wird, der noch nicht einmal der maximal erreichbare ist. Die spezifische Wärme des Ausgangsgases

(als Molekularwärme) können wir folgendermaßen in Rechnung stellen:
 $20 \times 6.8 + 20 \times 6.87 = 273$ WE sind erforderlich, um 896 cbm Ausgangsgas um 1° zu erwärmen. Für das Endgas errechnen sich: $10 \times 6.8 + 14 \times 6.87 + 5 \times 9.55 + 1 \times 40 = 252$ WE um 672 cbm Endgas um 1° zu erwärmen. Die angegebene Reaktionswärme (250 900 WE) ist auf gewöhnliche Temperatur bezogen. Bei 250° würde man zu dieser Wärmetönung noch $(273 - 252) \times 250 = 5200$ WE hinzufügen müssen, so daß also die Wärmetönung bei dieser Temperatur 256 100 WE beträgt. Da das Gas sich bei Aufnahme von 252 WE um 1° erwärmt, so würde sich, wenn keine Wärmeleitung erfolgte, das Gas um ca. 1000° erhitzen. Diese Zahlen sollen selbstverständlich nur zeigen, wie groß die freiwerdende Wärme ist und welche Punkte bei einer Durchführung des Prozesses im größerem Maßstabe zu beachten sind.

p) Ermittlung der chemischen Individuen.

Auf die Zusammensetzung der bei der Benzinsynthese erhaltenen Kohlenwasserstoffe soll an dieser Stelle nicht nochmals eingegangen werden, sie ist bereits an anderer Stelle beschrieben¹⁾.

q) Theorie des Prozesses.

Nachdem wir nun im vorhergehenden gesehen haben, daß man bei stetiger Wiederzersetzung der unerwünschten Produkte den theoretisch erreichbaren Ausbeuten ziemlich nahe kommt, scheint es Zeit zu sein, die Bildung dieser Verschiedenen Produkte zu erklären, d.h. auf die Theorie des Prozesses einzugehen. Die theoretische Erklärung des Prozesses müßte verständlich machen, weshalb statt des einzigen von Sabatier festgestellten Hydrierungsprodukts des Kohlenoxyds, des Methans, unter den relativ wenig veränderten Versuchsbedingungen nicht nur etwa ein einziges anderes Produkt entsteht, sondern eine ganze homologe Reihe von Produkten auftritt. Dabei ist in Betracht zu ziehen, daß wir festgestellt haben, daß Nickel, welches zur Bildung von Methan besonders befähigt ist, für die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe weniger geeignet erscheint als Kobalt und Eisen und daß die Temperaturen, die für die Methanbildung günstig sind, für die Bildung der höheren Glieder zu hoch sind.

¹⁾ Vgl. Ges. Abh. Kohle 9, 523, 533, 561.

Versuchen wir nun zur theoretischen Erklärung noch weitere Tatsachen darzulegen. Es ist bekannt, daß das Nickel von den drei Metallen, Nickel, Kobalt und Eisen weitaus der beste Wasserstoffüberträger ist. Man braucht ja nur beispielsweise an die Fetthärtung und viele andere Hydrierungen zu denken. Umgekehrt ist bekannt, daß von den drei Metallen das Eisen die größte Affinität zum Kohlenstoff hat. Nur vom Eisen ist bisher ein stabiles wohl definiertes Carbid bekannt. In beider Hinsicht, sowohl was die Fähigkeit ein Hydrid zu bilden anbelangt, dürfte Kobalt zwischen Nickel und Eisen liegen. Nehmen wir nun an, wir leiten ein Gasgemisch, welches stöchiometrisch so zusammengesetzt ist, daß es glatt Methan bilden kann, demnach aus einem Volumteil Kohlenoxyd und drei Volumteilen Wasserstoff besteht, über jedes der drei in fein verteiltem Zustand befindlichen Metalle, so dürfte folgendes eintreten und zwar unter der Voraussetzung, daß wir die Temperatur nur so niedrig wählen, als eben noch eine Reaktion möglich ist: Das Nickel wird wegen seiner größeren Affinität zum Wasserstoff vorwiegend Hydrid bilden und nur im geringen Maße durch den Kohlenoxydzerfall Carbid. Reagieren nun die in fester Lösung nebeneinander befindlichen Hydrid- und Carbidgehalten des Nickels miteinander, so sind die Hydridmengen derart im Überschuß, daß praktisch eine vollständige Hydrierung des Carbidgehaltenkohlenstoffs zu Methan stattfindet. Betrachten wir nun die Verhältnisse beim Eisen. Dort dürfen wir mit dem gleichen Recht annehmen, daß vorwiegend Carbid irgendwelcher Art, aber im geringeren Maße Hydrid entstehen. Wenn nun diese wiederum untereinander reagieren, so ist ersichtlich, daß um den Wasserstoff viele Carbidgehaltenmoleküle konkurrieren, wodurch man das primäre Auftreten von freien Radikalen und durch die Kondensation derselben schließlich die Bildung kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoffe ohne weiteres erklären kann. Ist die Temperatur niedrig, so kann man sich vorstellen, daß diese freien Radikale längere Zeit stabil sind, als bei höheren Temperaturen, selbst wenn es sich nur um Bruchteile von Sekunden handelt. Sie haben deshalb bei niedriger Temperatur eher Gelegenheit, sich zu stabilen Produkten zu kondensieren, während sie bei höheren Temperaturen entweder zerfallen dürften, oder von Wasserstoff zu Methan hydriert werden.

Bei dieser Vorstellung ist es nicht einmal notwendig, anzunehmen, daß im Eisen unter den gegebenen Bedingungen sich etwa Percarbide irgendwelcher Art bilden, obwohl wir eigentlich zu dieser Anschauung neigen.

Wollen wir nun diese Betrachtungen auf das Kobalt ausdehnen, so brauchen wir nur daran zu denken, daß das Kobalt in den in Frage kommenden Eigenschaften zwischen den beiden anderen Metallen steht, und zwar dem Eisen näher als dem Nickel und daß es demnach sich hinsichtlich der Bildung von Kohlenwasserstoffen bei einer Minimumtemperatur ähnlich wie das Eisen verhalten wird. Übrigens machen wir bei unseren Kontakten auch von einer Eigenschaft des Katalysators Gebrauch, durch die es dem Eisen näher steht als dem Nickel, nämlich wir können es ebenso wie das Eisen durch die Gegenwart von Kupfer aktivieren, während dies beim Nickel zur weitestgehenden Unterdrückung der katalytischen Eigenschaften führt.

Wir stellen uns also vor, daß ein aus dem Gasgemisch und dem katalysierenden metall entstehendes Gemisch von Hydriden und Carbiden des gleichen Metalls in zweiter Phase unter Ausstoßung der Kohlenwasserstoffe wieder in Metall übergeht, ähnlich wie ein Gemisch von Hydriden und Nitriden des Lithiums und Calciums unter Ausstoßung von Ammoniak das Metall regenerieren kann. Der Unterschied zwischen derartigen Vorgängen, die s. Z. bei der Ammoniaksynthese von anderer Seite studiert worden sind, und der Bildung von Kohlenwasserstoffen bei unserem Verfahren besteht aber schwerwiegenderweise darin, daß dort nur eine einzige Stickstoff-Wasserstoffverbindungen gebildet wird, während wir gefunden haben, daß nicht nur, wie Sabatier zeigte, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Methan entsteht — bis zu diesem Zeitpunkt schienen die Verhältnisse bei der Reduktion des Kohlenoxyds ähnlich zu sein wie bei der Hydrierung des Stickstoffs — sondern, daß eine ganze homologe Reihe vom Methan aufwärts bis zum Paraffin von nicht weniger als 70 Kohlenstoffatome sich bildet. Es ist uns bisher gelungen, zwar die Bildung gewisser Teile dieses „Spektrums“ von Kohlenwasserstoffen zu bevorzugen, aber es ist bisher noch nicht gelungen, irgendein beliebiges Individuum allein und ausschließlich zu erzeugen. Die Erklärung hierfür möchte vielleicht darin liegen, daß bei der Entstehung der freien Radikale beispielsweise von CH_2 , diese sich nach dem Gesetz der Wahrscheinlichkeit kombinieren. Es besteht viel größere Wahrscheinlichkeit für den Zusammenstoß von zwei Gruppen zu gleicher Zeit, als für den für drei, und in dem Maße wie mehrere Gruppen gleichzeitig zusammentreffen sollen, wächst die Unwahrscheinlichkeit dieser Zusammenstöße. Aber noch ein anderes Moment tritt hier hinzu, auf das wir Rückwirkung haben.

Bei allen diesen Zusammenstößen entstehen jedenfalls zunächst ungesättigte Gebilde und durch die Gegenwart und Hinzufügung von Kondensationsmitteln kann man deren Polymerisation zu hochmolekularen Kohlenwasserstoffen unterstützen. Aber auch dann wird naturgemäß, da schon die zur Kondensation befähigten ungesättigten Moleküle von verschiedener Molekülgröße sind, wiederum ein kompliziertes Gemenge, wenn auch diesmal meist hochmolekularer Stoffe entstehen. Nur der Umstand, daß der Katalysator durch die Hydridbildung auf die gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe absättigend wirken kann, ist Schuld daran, daß nicht ausschließlich ungesättigte Produkte entstehen und in dem Maße, wie er letztere Fähigkeit beispielsweise durch vermehrte Kohlenstoffaufnahme oder Oberflächenverkleinerung verliert, nimmt der Prozentsatz an ungesättigten Molekülen in den Reaktionsprodukten zu. Wir haben früher¹⁾ daran gedacht, daß vielleicht höhere Carbide primär entstehen und daß sie durch Wasserstoff oder Hydrid nicht zu dem Metall, sondern nur zu einem niedrigen Carbid abgebaut werden und vom Kohlenoxyd dann nachträglich wieder aufgekohlt werden usw. Notwendig ist diese Erklärung nicht und solange die Existenz derartiger Carbide wechselnder Valenz nicht bewiesen ist und solange man ohne ihre Annahme auskommt, scheint es uns besser, sich an die eben dargelegte Auffassung zu halten. Damit erübrigt sich auch unsere frühere Annahme, daß gerade nur Carbide entstehen, die 3 oder 4 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten und damit vorzugsweise Propylen und Butylen liefern könnten.

Nach unserer ersten Veröffentlichung²⁾ über die Synthese von höheren Kohlenwasserstoffen aus Wassergas bei atm.-Druck, erschien eine Reihe von zum größten Teil theoretischen Arbeiten, die auf unsere Synthese Bezug haben und insbesondere ihre theoretische Seite berühren. Bezüglich der Existenz von Carbiden, welche die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe vermitteln, sei auf eine Untersuchung von E. Meyer und Scheffer³⁾ über ein Nickelcarbide hingewiesen. Diese Autoren zeigen, daß bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf fein verteiltes Nickel, das durch Reduktion seines Oxydes durch Wasserstoff bei 270° erhalten worden ist, sich ein Carbide dieses Metalles bildet. Seine Existenz

¹⁾ Brennstoff-Chemie 7, 97 (1926).

²⁾ Brennstoff-Chemie 7, 97 (1926).

³⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 46, 1 (1927).

wurde nachgewiesen durch die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Einwirkung von Salzsäure. Dieses Carbid ist jedoch nur bis zu Temperaturen von 420° beständig¹⁾. Wird es höher erhitzt, so zerfällt es in Kohlenstoff und Nickel und man erhält dann bei der Einwirkung von Säure keine Kohlenwasserstoffe mehr. Die Verfasser sehen in der Existenz des Nickelcarbides eine Stütze unserer Auffassung, daß unsere Kohlenwasserstoffsynthese über solche Carbide verläuft.

D. F. Smith²⁾ berechnete auf Grund von thermochemischen Daten (Verbrennungswärme, spezifische Wärme der Reaktionsteilnehmer) die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Kohlenwasserstoffen. Er kommt zu dem Schluß, daß es bei allen Temperaturen im wachsenden Maße leichter ist, aus Wassergas die höheren Paraffin-Kohlenwasserstoffe zu bilden als die niedrigen Glieder dieser Reihe und daß weiterhin in allen diesen Fällen für den Sauerstoff eine größere Neigung besteht als Kohlensäure, statt als Wasser aus der Reaktion hervorzugehen. Eine Erweiterung der Smithschen Tabelle für höhere Temperaturen auf Grund der Gleichungen, die Smith selbst angibt, zeigt nun³⁾, daß die Meinung von Smith, bei allen Temperaturen wäre die Neigung zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen vorhanden, sich auch theoretisch widerlegen läßt und daß die Berechnungen ergeben, daß bei höhewenn Temperaturen tatsächlich eine größere Neigung zur Bildung von Methan als zu der von höheren Kohlenwasserstoffen besteht. In Tafel 65 ist die auf Grund der Smithschen Gleichungen erweiterte Tafel für die Gleichgewichtskonstanten K angeführt, wobei K beispielsweise für die Bildung von Äthan folgenden Ausdruck bedeutet:

$$K = \frac{(PC_2H_6)(PCO_2)^2}{(PCO)^4(PH_2)^3}$$

Die unter 1, 2, 3 usw. angeführten Werte beziehen sich auf die Reaktionen, die unter Bildung von Wasser verlaufen, beispielsweise: $2 CO + g H_2 = C_2H_6 + 2 H_2O$, während die Zahlen von 1a, 2a, 3a usw. für die analogen, jedoch unter Kohlensäurebildung vor sich gehenden Reaktionen gelten, z. B. $4 CO + 3 H_2 = C_2H_6 + 2 CO_2$.

¹⁾ Scheffer, Dokkum u. Al., Ree. Trav. Chim. Pays-Bas 45, 803 (1926).

²⁾ Ind. Engin. Chem. 19, 801 (1927).

³⁾ H. Tropsch, Brennstoff-Chem. S, 376 (1926).

Tafel 65.

Produkt Reaktion	Methan		Äthan		Propan	
	1	1a	2	2a	3	3a
K bei 25°	1.4×10^{25}	1.9×10^{30}	2.4×10^{49}	4.8×10^{58}	2.0×10^{56}	5.6×10^{72}
K bei 300°	1.5×10^2	5.6×10^8	1.9×10^9	2.7×10^{12}	3.2×10^{12}	1.7×10^{17}
K bei 400°	1.6×10^4	1.7×10^5	1.3×10^4	1.3×10^4	1.7×10^5	1.8×10^8
K bei 500°		4.6×10^2		2.9×10		4.0×10
K bei 600°		3.8×10		7.4×10^{-3}		2.7×10^{-4}

Produkt Reaktion	Methylalkohol		Äthylalkohol		Propylalkohol	
	4	5	5a	6	6a	
K bei 25°	8.8×10^7	1.0×10^{12}	1.1×10^{29}	5.4×10^{39}	1.1×10^{59}	
K bei 300°	8.2×10^{-2}	1.7×10^{-2}	2.6×10^3	2.2×10^4	3.1×10^7	
K bei 400°	2.6×10^{-3}	8.3×10^{-7}	1.6×10^{-1}	2.9×10^{-3}	3.2	
K bei 500°						
K bei 600°						

W. Reinders¹⁾ kommt auf Grund von theoretischen Berechnungen in seiner Arbeit: „Die Zusammensetzung des Wassergases bei niedrigen Temperaturen“ zu dem Schluß, daß die theoretische Möglichkeit zur Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen bei niedrigen Temperaturen besteht.

Netterdings hat auch Alfred Francis²⁾ Berechnungen über die freie Energie für die Benzinsynthese angestellt (es wird Octan als beispielgenommen) und findet, daß sie bis zu einer Temperatur von 427° negativ ist. Er schließt daraus, daß die Synthese von Benzin aus Wassergas nur unterhalb 450° stattfinden kann.

Wir wollen das Kapitel „über die Theorie des Prozesses“ nicht abschließen, ohne einige Gedanken niederzuschreiben, die sich uns durch das Verhalten der Kontakte hinsichtlich der in ihnen herrschenden Temperaturen aufgedrängt haben.

Nach unseren Beobachtungen ist nicht anzunehmen, daß die mit Thermoelementen im Kontakt gemessenen Temperaturen etwas anderes als Durchschnittstemperaturen sind. Bei größeren Kontaktlängen, beispielsweise bei den Versuchen in unseren Laboratoriumsöfen haben wir zwar gesehen, daß ein Maximum der Temperatur mit Thermoelementen nachgewiesen werden kann. Aber wenn wir

¹⁾ Ztschr. Physical. Chem. 130, 410 (1927).

²⁾ Ind. Engin. Chem. 20, 277 (1928).

bedecken, daß in einem beliebigen Kontaktkörnchen nur $0.2\text{--}5\text{ ‰}$ der Oberfläche schätzungsweise als aktive anzunehmen sind¹⁾ — was durchaus verständlich ist, wenn man die Hypothese gelten läßt, daß immer nur einzelne Atome, die gewissermaßen besonders exponiert sind, die zur Katalyse notwendigen Vorbedingungen besitzen — dann muß man auch die Konsequenzen ziehen, daß die ganze Reaktionswärme nicht an eine Kontaktfläche von 1 qcm, sondern nur an $\frac{1}{5000}\text{--}\frac{1}{200}$ dieser Fläche gewissermaßen an einzelnen mikroskopischen Glimmstellen sich vollzieht.

Die weitere Folgerung ist dann die, daß an diesen exponierten Glimmstellen infolge der Tatsache, daß sie die schlechteste Wärmeverbindung in der übrigen Kontaktmasse besitzen, viel höhere Temperaturen erreicht werden als wir in Wirklichkeit messen; dann kein Thermoelement ist so fein, daß man es in ein Loch dieser exponierten Atome hineinstecken könnte. Obige Vorstellung führt mit Notwendigkeit zu der Auffassung, daß diese hohen Temperaturen auch die Zersetzung der instabilen Produkte, die vorkommen, herbeiführen müssen, mit anderen Worten, daß beispielsweise Zersetzungsprodukte der hochsiedenden Paraffine zu erwarten sind. Wenn man sich nun einen Kontakt, während er wirkt, so vorstellt, als ob er mit mikroskopisch kleinen, relativ weit voneinander getrennten glimmenden Pünktchen besät wäre, an denen sich die Reaktion bei ganz anderen Temperaturen abspielt, als man mit den groben Mitteln der heutigen Temperaturmessung feststellen kann, dann erinnert man sich auch der Vorstellung, die man sich früher von dem Wesen der stillen elektrischen Entladung gemacht hat. Auch dort dachte man sich die Gase von feinen Fäden, den Entladungsbahnen höherer Temperaturen durchzogen, in denen die Reaktion sich sehr rasch abspielte. Daß trotzdem der Umsatz ein verhältnismäßig geringer war, lag daran, daß der wirklich von den Stromfäden berührte Teil des Gases nur ein ganz minimaler war, so daß es realtiv lange dauerte, bis 1 ccm des Gases derartig durchschossen war, daß jedes Molekül einmal Gelegenheit fand, an den Faden höherer Temperatur zu gelangen. Von diesem Gesichtspunkt aus scheint es fast denkbar, daß die heterogenen Gaskatalysen heute vielfach ausgeführt werden. Es ist vielleicht besser, den Kontakt als feinsten Staub in dem Gas aufzuwirbeln, so daß genug Gas vorhanden ist, um die Reaktionswärme ohne nennens-

¹⁾ Frankfurter, Ztschr. Angew. Chem. 41, 530 (1928).

werte Temperaturerhöhung aufzunehmen und die Einstellung der Temperatur an den aktivsten Stellen des Kontaktes nicht dem Zufall der Wärmeableitung der einzelnen Kontaktglimmpunktchen zu überlassen, sondern die Temperatur des Gases, in dem der Kontakt staubförmig schwebt, selber zu bestimmen. Es ist sehr gut möglich, daß man erheblich größere Temperaturen dabei verwenden, nicht nur darf, sondern muß, und daß man dadurch größeren Einfluß auf die Art der Produkte gewinnt, die man zu haben wünscht. Zweckmäßig würde es dabei auch wahrscheinlich sein, die Gase mit dem Kontaktstaub nicht nur aufzuwirbeln, sondern auch umzuwälzen und dann neu hinzutretendes Gas durch ausreagiertes zu verdünnen, so daß das neue nicht zur Quelle einer stürmischen Reaktion werden kann. Allerdings muß man beachten, daß man mit der Temperatur nicht zu hoch gehen darf, damit die gewünschten Produkte auch bestehen bleiben können.

32. Über die Entwicklung unserer Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck.

Von Franz Fischer. Vortrag im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung Mülheim -Ruhr, am 15. Dezember 1930. Brennstoff-Chem. 11, 489 (1930).

I. Einleitung.

Ehe ich die weitere Entwicklung, welche die Benzinsynthese nach Franz Fischer und Tropsch in den letzten Jahren genommen hat, schildere, möchte ich des Zusammenhanges wegen an die früheren Arbeiten verwandter Art von Sabatier (1902) erinnern, der die Hydrierung des Kohlenoxyds zu Methan mit Eisen-, Nickel- und Kobaltkatalysatoren bei gewöhnlichem Druck durchgeführt hat. Platin war nach Sabatier für diese Zwecke ungeeignet. Später (1925) habe ich in Gemeinschaft mit Tropsch und Diltney gefunden, daß eine ganze Reihe von Katalysatoren, darunter auch das von Sabatier für unbrauchbar gehaltene Platin, ebenfalls die Reaktion



Katalysieren. Daß unter geeigneten Versuchsbedingungen bei gewöhnlichem Druck aus Kohlenoxyd und Wasserstoff an Stelle von