

33. Über die Verwendbarkeit von Nickelkatalysatoren für die Benzinsynthese.

Von Franz Fischer und Karl Meyer. Brennstoff-Chem. 12, 225 (1931).

I. Einleitung.

Als beste Katalysatoren für die Benzinsynthese von Franz Fischer und Tropsch¹⁾ haben sich bisher solche erwiesen, die aus Kobalt bestanden und mit Kupfer und Thoriumoxyd aktiviert waren²⁾. Nachdem nun gezeigt war, daß man mit solchen Kontakten den Verflüssigungsgrad von 25 auf 50 und darüber erhöhen kann, d. h. daß man die Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe vom Charakter des Benzins an Stelle von Methan und seinen nächsten Homologen in für praktische Zwecke ausreichendem Maße durch die Art des Katalysators und die Arbeitsbedingungen begünstigen kann, handelt es sich nun darum, an Stelle der dazu verwendeten relativ teureren Materialien, wie Kobalt und Thorium, billigere zu verwenden.

Eisen kam hierfür nicht in Frage. Wenn es auch das billigste der Gruppe Eisen, Nickel, Kobalt ist, so hat sich doch im Laufe langjähriger Versuche ergeben, daß es selbst bei Aktivierung mit Kupfer für die in Frage kommenden Gasmischungen dem Kobalt weit unterlegen ist. Durch einen Zusatz von Thorium, der sich beim Kobalt vorzüglich bewährt hatte, wurde die Leistungsfähigkeit des Eisen-Kupfer-Kontaktes nicht erhöht, sondern herabgesetzt.

Nickel hatte bei früheren gelegentlichen Versuchen, z. B. bei Aktivierung mit Aluminiumoxyd, Spuren höherer Kohlenwasserstoffe geliefert. Gelegentlich hatten wir auch einmal Öltröpfchen beobachtet (Th. Bahr), aber die Ausbeuten waren bei den damaligen noch recht inaktiven Kontakten so gering, daß wir die Angelegenheit nicht weiter verfolgt haben. Außerdem zeigte sich, daß die Aktivierung des Nickels mit Kupfer, wie sie bei Eisen und Kobalt mit Erfolg angewendet wurde, nicht durchführbar war. Selbst für die Methanbildung wurde Nickel durch die Aktivierung mit Kupfer anstatt verbessert nur verschlechtert. Wir fanden uns mit dem

¹⁾ Ber. Dtsch. Chem.. Ges. 59, 830/31 u. 832/36 (1926).

²⁾ Brennstoff-Chem. 11, 489/500 (1930), insbesondere Seite 491, 1. Spalte unten.

Gedanken ab, daß das Nickel ein derartig guter Hydrierungskatalysator sei, daß es, wenn es einigermaßen aktiv ist, die Hydrierung des Kohlenoxyds nicht nur bis zu dem hypothetischen Radikal CH_2 , sondern direkt bis zum Methan durchführe. Dadurch sei der Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe durch Polymerisation des CH_2 -Radikals bei Verwendung von Nickel unmöglich oder zum mindesten sehr erschwert.

II. Literatur.

Hinsichtlich der Verwendung des Nickels für die Hydrierung des Kohlenoxyds ist vor 20 Jahren von Sabatier und Senderens¹⁾ ausdrücklich festgestellt worden, daß das Nickel dabei ausschließlich Methan liefert. Russel und Taylor²⁾ berichten, daß man die Aktivierung des Nickels mit Hilfe von Thorium soweit steigern könne, daß die Geschwindigkeit der Reduktion von Kohlendioxyd durch Wasserstoff zu Methan etwa verzehnfacht werde. Sie brigen dies in Zusammenhang mit der Vergrößerung der Oberfläche und der Adsorptionsfähigkeit derartiger Nickelkatalysatoren. Auch Medsforth³⁾ sowie Armstrong und Hilditch⁴⁾ beschäftigten sich mit der beschleunigenden Wirkung des Thoriumoxyds auf Nickelkatalysatoren. Sie schen seine Wirkung anscheinend vor allem in seiner Fähigkeit, Wasserabspaltung zu begünstigen, da ja der Übergang von Kohlenoxyd in methan bei Anwesenheit von genügend Wasserstoff und bei niedriger Temperatur mit der Bildung von Wasser verbunden ist. Keiner aber von den Letzterwähnten berichtet etwas über die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe an Stelle von Methan.

Unter den verschiedenen Autoren, die Veröffentlichungen von Franz Fischer und Tropsch über die Benzinsynthese nachgearbeitet haben, befindet sich C. Elvins⁵⁾. Dieser Autor kommt ähnlich wie früher wir zu dem Ergebnis, daß beim Nickel als Katalysator die Hydrierungsgeschwindigkeit so groß sei, daß eine Bildung von Kohlenstoffketten nicht auftreten kann.

Eine der wenigen Andeutungen in der Literatur, daß bei der Hydrierung des Kohlenoxyds mit Nickelkontakten neben Methan spurenweise auch höhere Kohlenwasserstoffe entstehen, macht neuerdings Kemmer⁶⁾. Bei einer Untersuchung über die Entgiftung des Leuchtgases durch katalytische Hydrierung des Kohlenoxyds zu Methan, stellte er fest, daß Thoriumzusatz den Nickelkontakt stark aktiviert, so daß die Reaktionstemperatur herabgesetzt werden kann. Zwischen 180 und 190° liegt nach ihm die optimale Temperatur für die Methanbildung. Über die Art der Herstellung der Kontakte wird nichts gesagt, aber es wird nebenher erwähnt, daß mit diesen Katalysatoren außer Methan in ganz geringer Menge schwere Kohlenwasserstoffe gebildet würden.

¹⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44, 1984 (1911).

²⁾ Journ. Phys. Chem. 29, 1325 (1925).

³⁾ Journ. Chem. Soc. London 123, 1452 (1923).

⁴⁾ Proc. Roy. Soc. London A. 103, 586 (1923).

⁵⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 56, 473 (T) (1927).

⁶⁾ Gas. U. Wasserfach 72, 744 (1929).

III. Herstellung aktiver Nickel-Katalysatoren.

Bei Kobalt- bzw. Eisen-Katalysatoren wurde die beste Wirkung erzielt, wenn ihre Nitrats — ganz gleich, ob Pulver- oder Trägerkontakte zur Herstellung gelangten — gemeinsam mit den Nitraten der Aktivatoren Erhitzen in Oxyde umgewandelt wurden. Die erhaltenen Oxydmischungen wurden sodann, ohne vorherige Reduktion mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur, bei der für die Synthese notwendigen Temperatur mit Mischgas¹⁾ reduziert, bei Eisenkontakten etwa 200°. Innerhalb kurzer Zeit wurde so die Kontaktmischung auf höchste Wirksamkeit gebracht.

Überträgt man diese Verfahren auf die Herstellung von Nickel-Kontakten, so erlebt man eine große Enttäuschung. Auch wenn man diese Nickel-Kontakte, wie für die Methanherstellung von Sabatier empfohlen, mit Wasserstoff bei 350° vor der Umstellung auf das Synthesegas reduziert, kommt man nicht zum Ziel. Zusatz von Kieselgur, der für eine Auflockerung von Katalysatoren als besonders vorteilhaft bekannt ist, kann dem Übelstand nicht abhelfen. Die gleichzeitige Anwesenheit von Thorium, das, wie schon oben erwähnt, bei Kobalt-Kontakten eine entscheidende Rolle spielt, vermag nur eine geringfügige Aktivierung herbeizuführen, die aber erst oberhalb 220° in Erscheinung tritt.

Die aus Nitraten hergestellten Kobalt- bzw. Eisen-Kontakte werden durch Gegenwart von Kupfer wesentlich aktiver. Vermutlich erleichtert das Kupfer die Reduktion der Metalloxyde, so daß nicht zuerst bei höherer Temperatur die Reduktion der Oxyde mit Wasserstoff nötig ist.

Umgekehrt verhält sich dies beim Nickel. Hier wirkt Kupferzusatz nicht nur nicht aktivierend, sondern sogar schädigend. Nickel vermag mit Kupfer in jedem Verhältnis Mischkristalle zu bilden, während Kobalt und Eisen nur in geringem Maße mit Kupfer legierbar sind. Mit diesem Verhalten kann man sich die verschiedenen Ergebnisse einerseits mit Kobalt-Kupfer und Eisen-Kupfer und andererseits mit Nickel-Kupfer erklären.

Ganz anders gestaltet sich das Bild, wenn man dazu übergeht, Nickel-Kontakte durch Fällen mit Alkalicarbonat bzw. Ammoncarbonat herzustellen, wobei das Fällungsmittel von ausschlag-

¹⁾ Brennstoff-Chem. 11, 491 (1930).

gebender Bedeutung ist. So erhält man durch Fällern von Nickel allein mit Natriumcarbonat in Gegenwart von Kieselgur bereits eine wesentliche Aktivierung, die sich allerdings hauptsächlich auf die Methanbildung bezieht. Es mag aber schon vorweggenommen werden, daß mit diesem Katalysator höhere, darunter Benzinkohlenwasserstoffe gebildet werden. Derselbe Kontakt ohne Kieselgur verhält sich nahezu inaktiv.

Eine ganz bedeutende Steigerung der Wirksamkeit wird durch gleichzeitige Anwesenheit von Thorium hervorgerufen. An dieser Stelle ist es angebracht, kurz auf die günstigsten Fällungsbedingungen bei der Herstellung von Nickel-Thorium-Katalysatoren einzugehen.

25 g Nickelnitrat (5 g Ni) und 2.0 g Thoriumnitrat (0.9 g ThO_2) werden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 6 g gereinigter Kieselgur versetzt. Die zur Fällung notwendige Menge Natriumcarbonat bzw. Kaliumcarbonat wird in 50 ccm Wasser gelöst und alsdann das Nickel und Thorium kalt gefällt und der Niederschlag kurz bis zum Sieden erhitzt. Die Carbonate werden abgenutscht, mit etwa $\frac{1}{2}$ Liter heißem Wasser gewaschen, bei 110° getrocknet und gepulvert. Das fertige Kontaktpulver wird sodann bei 450° mit Wasserstoff während 3 Stunden reduziert und endlich bei der notwendigen Versuchstemperatur auf Mischgas umgestellt.

Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren zeigen schon bei 180° eine Gasvolumenkontraktion von etwa 60 % und liefern bis zu 100 ccm flüssige Produkte je 1 cbm Mischgas.

Da eine Reproduktion der mit Natriumcarbonat gefällten Nickel-Thorium-Kieselgur-Kontakte mit Schwierigkeiten verknüpft war, versuchten wir durch Anwendung anderer Fällungsmittel reproduzierbare Resultate zu erhalten. Ätznatron und Ätzkali erwiesen sich als Fällungsmittel völlig ungeeignet. Die so gewonnenen Katalysatoren zeigten nur eine äußerst schwache Aktivität¹⁾. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß eine Carbonatfällung unbedingt erforderlich ist. Vielleicht übt das durch Fällung mit Natriumcarbonat erhaltene basische Thoriumcarbonat eine besonders günstige Wirkung aus. Versuche mit Ammoncarbonat als Fällungsmittel ergaben ebenfalls gute Ergebnisse, jedoch waren die Ausbeuten an flüssigen Produkten geringer als die mit Natriumcarbonat erzielten.

¹⁾ Schon früher hatten wir bei Kobalt-Kupfer bzw. Eisen-Kupfer-Kontakten festgestellt, daß das Fällern mit Ätzalkalien unvorteilhaft ist.

Die besten Erfolge, insbesondere was die Reproduzierbarkeit angeht, hatten wir mit Kaliumcarbonat als Fällungsmittel. Wir konnten damit die Ausbeuten an flüssigen Produkten auf 116 ccm je 1 cbm Mischgas bei einmaligem Überleiten des Ausgangsgases erhöhen. Ein gewisser Kaliumgehalt ist für die Aktivität von Wichtigkeit. Allzu sorgfältiges Auswaschen des gemischten Carbonatniederschlags mit Wasser hat einen ungünstigen Einfluß. Ob der Niederschlag vor dem Abnutzen bis zum Sieden erhitzt oder kalt filtriert wird, scheint nebensächlich zu sein; dagegen ist eine Fällung in der Siedehitze und längeres Erhitzen der Carbonate unvorteilhaft. Das umgekehrte Verfahren, die Carbonate durch Eintropfen der Nitratlösungen in die Kaliumcarbonatlösung zu fällen, führte zu weniger aktiven Katalysatoren.

IV. Versuchsbedingungen.

Die Durchführung der Versuche erfolgte mit der schon des öfteren beschriebenen Apparatur¹⁾. Das Ausgangsgas enthielt 26—267 % Kohlenoxyd und 55—57 % Wasserstoff; Kohlenoxyd und Wasserstoff standen also etwa im Verhältnis 1:2. Der Rest des Gases bestand aus 3—4 % Kohlensäure, 6—7 % Methan und 7—8 % Stickstoff. Dieses sogenannte Mischgas wurde durch Mischen von Wassergas und Spaltgas hergestellt. Letzteres wird in bekannter Weise durch katalytische Umsetzung von Kokereigas mit Wasserdampf erhalten. Bei allen Versuchen wurde eine Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/Std. angewandt. Die Katalysatormenge betrug immer 4 g Nickel zuzüglich Aktivatoren und Kieselgur²⁾ und wurde auf eine 30 cm lange Schicht verteilt. Der Gesamtumsatz wurde durch Messen der Gasvolumenkontraktion ermittelt und gasanalytisch kontrolliert. Die sich freiwillig in der Vorlage abscheidenden farblosen Kohlenwasserstoffe stellen die (benzinaltige) Ölfraction dar. Die Benzinkohlenwasserstoffe des Gases werden durch Vorschalten von aktiver Kohle herausgenommen. Quantitativ wurde das Benzin in bekannter Weise durch Austreiben aus der A-Kohle im Vakuum bei etwa 250°, Auffangen bei der Temperatur der flüssigen Luft und anschließendes Abmessen bei Zimmertemperatur ermittelt.

¹⁾ Brennstoff-Chem. 11, 490 (1930).

²⁾ Die Kieselgur wurde mit HCl und dann mit HNO₃ gründlich gereinigt. Ihr Gewicht stand zu dem des reduzierten Mischkontaktes im Verhältnis 1:1.

Die Reduktion der Katalysatoren mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur zwischen 350 und 450° wurde im gleichen Kontaktrohr und in demselben Aluminium-Blockofen durchgeführt. Nach beendeter Reduktion wurde der Ofen bei weiterem Wasserstoffdurchgang bis auf die Versuchstemperatur abgekühlt und alsdann auf Mischgas umgestellt.

V. Versuchsergebnisse.

a) Einfluß der verschiedenen Fällungsmittel.

In der Tafel 1 ist eine Auswahl von Versuchsergebnissen zusammengestellt, die mit Nickelkatalysatoren verschiedener Zusammensetzung und verschiedener Herstellungsart erhalten wurden. Die ersten beiden Versuche zeigen, daß nickel allein, wenn es direkt aus dem Nitrat hergestellt wird, nur sehr schwache Aktivität besitzt, daß dagegen die Kieselgur infolge Auflockerung des Nickels einen günstigen Einfluß ausübt. Noch deutlicher kommt dies beim Vergleich der Versuche 3 und 4, die beide durch Fällung mit Natriumcarbonat hergestellt wurden, zu Ausdruck. Während Kontakt 3 ohne Kieselgur bei 230° nahezu inaktiv ist, wird durch die Anwesenheit von Kieselgur bereits bei 220° eine Volumenkontraktion von 24 % gemessen. Mit diesem Kontakt wurde zum erstenmal das Auftreten von höheren, darunter Benzinkohlenwasserstoffen, beobachtet. Daß Silber, Wismut und Kupfer Nickel nicht zu aktivieren vermögen, geht aus den Versuchen 5—10 hervor, wenn auch der Umsatz mit dem durch Fällung erhaltenen Nickel-Silber-Kontakt (8) bei 240° etwas größer ist als mit Nickel allein bei 220° (4). Wismut (9) scheint Nickelkontakte vollständig zu vergiften, während bereits 1 % Kupferzusatz (10) eine schwache Herabsetzung der Aktivität zur Folge hat. Die Versuche 11—13 veranschaulichen die Wirkung von Nickelkontakten mit Zusatz von Aluminiumoxyd. Merkwürdigerweise werden hier durch direktes Abrösten der Nitrate bessere Ergebnisse erzielt als durch Fällung mit Natriumcarbonat. Mit Aluminiumoxyd als Zusatz werden bei 220° bis zu 20 ccm Benzin je cbm Mischgas gebildet, während Öl nur spurenweise auftritt. Wird das Aluminiumoxyd durch Thoriumoxyd ersetzt, so ehtstehen durch Erhitzen der Nitrate weit schlechtere Katalysatoren (Versuche 14 und 15). Umgekehrt verhält es sich, wenn man das Thorium und Nickel gemeinsam mit Natriumcarbonat fällt (16 und 17). Schon bei 180° haben diese Kontakte einen großen Gesamtumsatz an Kohlenoxyd. Auch hier zeigt sich wieder der günstige Einfluß der Kieselgur, wenn man den Gesamtumsatz und die Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen vergleicht. Bei 180° (Versuch 17) wurden bei einmaligem Überleiten des Ausgangsgases 63 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe je cbm Mischgas gewonnen. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 190° (Versuch 18) wurden bis zu 73 ccm flüssige Produkte gebildet bei einer Kontraktion von 46 %. Wird derselbe Kontakt vorher nicht bei 350°, sondern bei 450° mit Wasserstoff reduziert, so ist eine weitere Steigerung der Aktivität zu beobachten. Versuch 19 zeigt, daß schon bei 178° eine Kontraktion von 62 % vorhanden ist und daß bis zu 100 ccm flüssige Produkte je cbm Mischgas erhalten werden. Setzt man dem Nickel-Thorium-Kontakt Kupfer zu, so macht sich ein deutliches Nachlassen der Aktivität bemerkbar (Versuch 20). Auch die gleich-

zeitige Anwesenheit von Aluminiumoxyd verschlechtert den Nickel-Thorium-Katalysator ganz beträchtlich (Versuch 21). Aus den Versuchen 22 und 23 geht hervor, daß man auch durch Fällungen mit Ammoncarbonat verhältnismäßig gute Resultate erhält, jedoch werden die Ausbeuten der mit Natriumcarbonat gefällten Katalysatoren nicht erreicht. Natronlauge und Kalilauge eignen sich absolut nicht als Fällungsmittel, wie aus den Versuchen 24 und 25 hervorgeht. Die höchsten Ausbeuten werden durch Fällungen der Nitrate mit Kaliumcarbonat gewonnen (Ver-

Tafel 1.

Lfd. Nr.	Kontakt-Zusammensetzung	Zusatz von Kieselerde	Art der Herstellung	ns-temperatur	inge Betriebs-temperatur
				Grad.	Grad.
1	Ni	nein	Erhitzen des Nitrats	350	230
2	Ni	ja	"	350	230
3	Ni	nein	Fällung mit Na_2CO_3	350	230
4	Ni	ja	"	350	220
5	9 Ni — 1 Ag	nein	Erhitzen des Nitrats	350	250
6	9 Ni — 1 Bi	"	"	350	250
7	99 Ni — 1 Cu	"	"	350	250
8	9 Ni — 1 Ag	ja	Fällung mit Na_2CO_3	350	240
9	9 Ni — 1 Bi	"	"	350	240
10	99 Ni — 1 Co	"	"	350	240
11	Ni + 15 % Al_2O_3	nein	Erhitzen des Nitrats	350	220
12	Ni + 15 % Al_2O_3	ja	"	350	220
13	Ni + 15 % Al_2O_3	ja	Fällung mit Na_2CO_3	350	220
14	Ni + 18 % ThO_2	nein	Erhitzen des Nitrats	350	260
15	Ni + 18 % ThO_2	ja	"	350	260
16	Ni + 18 % ThO_2	nein	Fällung mit Na_2CO_3	350	180
17	Ni + 18 % ThO_2	ja	"	350	180
18	Ni + 18 % ThO_2	"	"	350	190
19	Ni + 18 % ThO_2	"	"	450	178
20	(9 Ni — 1 Cu) + 18 % ThO_2	"	"	350	188
21	Ni + (18 % ThO_2) (15 % Al_2O_3)	"	"	350	182
22	Ni + 18 % ThO_2	"	Fällung mit $\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	350	182
23	Ni + 18 % ThO_2	"	"	350	192
24	Ni + 18 % ThO_2	"	Fällung mit NaOH	450	190
25	Ni + 18 % ThO_2	"	Fällung mit KOH	450	180
26	Ni + 18 % ThO_2	"	Fällung mit N_2CO_3	450	170
27	Ni + 18 % ThO_2	"	"	450	175
28	Ni + 18 % ThO_2	"	"	450	180
29	Ni + 18 % ThO_2	"	"	450	178
30	Ni + 18 % ThO_2	"	Fällung mit KHCO_3	450	170
31	Ni + 18 % ThO_2	"	"	450	180

suche 26—28). Nach einer Vorbehandlung mit Wasserstoff bei 450° ist dieser Katalysator schon bei 180° hochaktiv, denn bei dieser Temperatur werden 106 ccm flüssige Produkte bei einmaligem Überleiten des Gases erhalten. Temperaturerhöhung auf 175° verbesserte diese Ausbeute auf 113 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe. Mit demselben Katalysator wurden nach 138 Betriebsstunden bei 180° noch 112 ccm flüssige Produkte erhalten. Die Versuche 30 und 31 zeigen schließlich, daß mit Kaliumbicarbonat als Fällungsmittel ebenfalls aktive Katalysatoren her-

Tafel 1 cont'd.

Betriebs- stunden	Aktivität	Ccm je cbm Mischgas				Kohlenoxyd- verbrauch	Davon		Noch verflüht. CO in % des ursprüngl.
		Benzin	Öl	Benzin + Öl	Wasser		flüssige	gas- förmige	
							K.W.-Stoffe		
							%	%	
18	1	—	—	—	—	—	—	—	
18	12	—	—	—	—	—	—	—	
18	1.5	—	—	—	—	—	—	—	
42	24	4	—	4	52	25	8	92	75
18	3	—	—	—	—	—	—	—	—
18	3	—	—	—	—	—	—	—	—
18	3	—	—	—	—	—	—	—	—
40	32	—	—	—	—	—	—	—	—
40	0	—	—	—	—	—	—	—	—
40	19	—	—	—	—	—	—	—	—
69	29	15	Spuren	15	73	40	17	83	60
69	39	19	Spuren	19	100	48	19	81	52
40	11	wenig	—	—	—	—	—	—	—
70	7	—	—	—	—	—	—	—	—
70	30	—	Spuren	—	—	—	—	—	—
42	14	11	6	17	30	—	—	—	—
42	40	36	27	63	92	43	70	30	57
163	46	43	30	73	108	54	65	35	46
40	62	55	48	103	164	76	64	36	24
93	16	5	3	8	24	17	22	78	83
90	7.5	4	4.5	5.5	17	—	—	—	—
90	26.5	24	8	32	60	—	—	—	—
114	44	37	17	54	106	55	44	56	45
45	3.8	—	—	—	—	—	—	—	—
40	0	—	—	—	—	—	—	—	—
41	61	54	52	106	154	75	67	33	25
41	65	55	58	113	165	85	64	36	15
138	65	64	48	112	162	84	63.5	36.5	16
90	70	74	46	120	168	88	65	35	12
54	44	35	22	57	103	60	43	57	40
117	48	46	20	66	110	—	—	—	—

gestellt werden können, die jedoch die Wirksamkeit der mit Kaliumcarbonat gefällten Kontakte ohne weiteres reproduzierbar sind, während die mit Natriumcarbonat und Ammoncarbonat dargestellten Kontakte, selbst bei genauester Einhaltung der günstigsten Fällungsbedingungen, oft nur geringe Aktivität aufweisen. Die höchsten Ausbeuten, die bis jetzt bei einmaligem Überleiten von Mischgas bei 4 l/Std. Strömungsgeschwindigkeit erhalten wurden, waren 120 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe je cbm Ausgangsgas, und zwar 74 ccm Benzin und 46 ccm benzinhaltiges Öl (Versuch 29). Dieser Katalysator war die Probe einer größeren Kontaktmenge, die hergestellt wurde, um zu prüfen, ob auch die Herstellung größerer Mengen ebenso aktiv Kontakte wie im kleinen erhalten werden können. In den letzten 4 Spalten der Tafel 1 ist eine Bilanz über den Kohlenoxydverbrauch und die prozentuale Umwandlung einerseits in flüssige und andererseits in gasförmige Kohlenwasserstoffe aufgestellt. Man ersieht daraus, daß bei den mit Natriumcarbonat gefällten Kontakten (Versuch 19) bei einem 76 % igen Kohlenoxydumsatz etwa $\frac{2}{3}$ des Kohlenoxyds in flüssige und nur $\frac{1}{3}$ in gasförmige Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden. Bei Kontakten mit Kaliumcarbonatfällung wurden bis zu 88 % Kohlenoxyd umgesetzt und davon wiederum etwa $\frac{2}{3}$ zu flüssigen und $\frac{1}{3}$ zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen.

Es wurde schon gesagt, daß ein bestimmter Kaliumgehalt im Nickel-Thorium-Kontakt vorteilhaft ist, denn wenn man die gefällten Carbonate sehr gründlich mit Wasser wäscht, entstehen weniger aktive Mischungen. Durch nachträgliches Imprägnieren der Ausgewaschenen Carbonate mit gelöstem Kaliumcarbonat werden keine günstigen Wirkungen erzielt. So wurde die Aktivität eines nachträglich mit $\frac{1}{2}$ % Kaliumcarbonat imprägnierten Nickel-Thorium-Kontaktes, wenn auch nicht wesentlich, so doch merklich herabgesetzt.

Alle diese Katalysatoren wurden mit Wasserstoff bei 350 bzw. 450° vorbehandelt. Vezichtet man auf eine vorherige Wasserstoffreduktion bei erhöhter Temperatur und nimmt den Nickel-Thorium-Kieselgur-Kontakt gleich mit Mischgas bei 180° in Betrieb, so ist nach 17 Stunden noch keinerlei Reaktion festzustellen. Temperatursteigerung auf 250° bewirkt einen quantitativen Umsatz des Kohlenoxyds zu Methan. Diese ausschließliche Methanbildung bleibt auch nach einer Temperaturerniedrigung auf 200° noch kurze Zeit bestehen, um dann sehr schnell nachzulassen. Nach 17 Stunden ist nur noch eine Kontraktion von 15 % vorhanden und außer Methan werden geringe Mengen Gasöl-Kohlenwasserstoffe gebildet. Durch abermalige Temperaturerhöhung und anschließendes Senken der Temperatur wiederholt sich derselbe Vorgang. Benzin- und Ölkohlenwasserstoffe werden bei allen Versuchstemperaturen nur spurenweise erhalten.

Die günstige Wirkung des Kupfers beim Kobalt und Eisen in bezug auf die Reduzierbarkeit dieser Metalle bei der für die Synthese notwendigen Temperatur veranlaßte uns, kupferhaltige Nickel-Thorium-Kontakte, ohne daß wir sie vorher mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur reduzierten, sofort mit Mischgas bei 180° in Betrieb zu nehmen. Ebenso wie bei den kupferfreien Kontakten tritt auch hier innerhalb 23 Stunden noch keinerlei Reaktion ein. Erhöhung der Temperatur führt zu einer vollständigen Methanbildung. Anschließende Wasserstoffbehandlung bei 450° bestätigte den schon oben erwähnten Befund, daß Kupfer die Aktivität von Nickel-Thorium-Kontakten ganz beträchtlich herabsetzt.

b) Einfluß der Thoriummenge.

Der Einfluß von verschiedenem Thoriumgehalt in Nickelkontakt auf den Gesamtumsatz und die Richtung des Prozesses, also darauf, wieviel flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe erhalten werden, geht aus der Tafel 2 hervor. Mit 12 % Thoriumoxydgehalt findet bei 175° eine Volumenkontraktion von 52 % statt, und es werden 62 % Kohlenoxyd umgesetzt und davon nur 55 % zu flüssigen Produkten, während 45 % in Methan und Gasol-Kohlenwasserstoffe

Tafel 2.
Einfluß der Thoriummenge.

Kontakt	Temperatur	Betriebsstunden	Kontraktion	ccm/cbm Mischgas			Kohlenoxyd- verbrauch	Davon	
				Benzin	Öl	Benzin + Öl		flüssige Prod.	gasförm- ige Prod.
	Grad		%				%	%	
Ni + 12 % ThO ₂	175	41	52	41	31	72	62	55	45
	180	91	53	42	28	70	—	—	—
	180	138	47	-44	25	69	—	—	—
Ni + 18 % ThO ₂	175	41	65	55	58	113	85	64	36
	180	91	68	52	48	100	—	—	—
	180	138	65	64	48	112	84	63	37
Ni + 24 % ThO ₂	183	355	64	55	38	93	—	—	—
	175	41	58	56	45	101	75	64	36
	184	91	66	58	42	100	—	—	—
Ni + 24 % ThO ₂	184	138	62	65	38	103	83	59	41
	189	355	59	56	28	84	—	—	—

umgewandelt werden. Temperaturerhöhung auf 180° vergrößert den Gesamtumsatz nicht. Ein Thoriumoxydgehalt von 18 % hat die günstigste Wirkung. Bei 175° werden bereits 85 % Kohlenoxyd umgesetzt. Davon 64 % zu flüssigen Produkten, obwohl es eine uns bekannte Tatsache ist, daß die Neigung zur Bildung von gasförmigen Kohlenoxydumsatz herbeiführt. Nach 138 Betriebsstunden werden bei 180° noch immer 84 % Kohlenoxyd verbraucht, ohne daß die Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen zurückgeht. Selbst nach 14 tägigem ununterbrochenem Betrieb werden mit diesem Katalysator noch 93 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe je ccm Mischgas gebildet. Ein Vergleich dieser Resultate mit diejenigen eines Nickelkontaktes mit 24 % Thoriumoxydgehalt zeigt deutlich, daß eine weitere Erhöhung der Thoriummenge keine Verbesserung bringt, sondern sich sogar ungünstig auswirkt. Bei gleicher Temperaturerhöhung auf 184° eine 83 % ige Umsetzung des Kohlenoxyds, so verläuft diese bessere Ausnutzung des Kohlenoxyds hauptsächlich zugunsten der gasförmigen Kohlenwasserstoffe, denn der Verflüssigungsgrad ist auf 59 zurückgegangen. Nach 14 Tagen werden nur noch 84 ccm Benzin + Öl je ccm Mischgas gewonnen. S macht sich also auch nach längerem Betriebe keine bessere Wirkung des größeren Thoriumgehalts bemerkbar. Bei diesen Versuchen war das Verhältnis Kieselgur zu angewandten Metallmenge 1:1.

c) Einfluß der Kieselgurmenge.

Es wurde bereits erwähnt, daß der Zusatz von Kieselgur zum Nickel-Thorium-Kontakt eine besonders günstige Wirkung hat, denn der Versuch 16 (Tafel 1) zeigt ja, daß ohne Kieselgur nur schwach aktive Katalysatoren erhalten werden. Die Tafel 3 gibt über die Versuchsergebnisse mit wechselnden Kieselgurmengen Aufschluß. Zweifellos werden beim Metall-Kieselgur-Verhältnis 1:1 die besten Erfolge erzielt (Versuch 3), wie aus dem Vergleich der vom verbrauchten Kohlenoxyd prozentual zu flüssigen Produkten umgesetzten Kohlenoxydmengen hervorgeht. Bei drei Teilen Metall und einem Teil Kieselgur (Versuch 1) werden vom verbrauchten Kohlenoxyd nur 41 % in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Verwendet man zwei Teil Metall und 1 Teil Kieselgur

(Versuch 2), so werden bereits bei einem Gesamtkohlenoxydverbrauch von 86 % zur Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen 47 % herangezogen. Bei der Optimalen Kieselgurmenge 1:1 steigt der Verflüssigungsgrad auf 64 bei gleichbleibendem Kohlenoxydumsatz. Weiteres Ansteigen des Kieselgurhaltes hat wieder ein Absinken des Verflüssigungsgrades zur Folge. Bei zwei Teilen Kieselgur auf ein Teil Metall ist bereits eine Temperaturerhöhung auf 190° erforderlich, und selbst durch diese Maßnahme werden nur 62 % Kohlenoxyd umgesetzt. Der bessere Verflüssigungsgrad beim Versuch 5 muß darauf zurückgeführt werden, daß bei Versuch 4 der Gesamtkohlenoxydverbrauch weit größere ist, nämlich 86 %, und daß damit die Tendenz zur Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe größer geworden ist.

Tafel 3.
Einfluß der Kieselgurmenge.
Kontakt: Ni + 18 % ThO₂ (mit K₂CO₂ gefällt).

Lfd. Nr.	Metall: Kieselgur	Temperatur	Betriebsstunden	Kontraktion	ccm/cbm Mischgas			Verbrauch- tes CO	Davon umgesetzt zu	
					Benzin	Öl	Benzin + Öl		flüssig. K. W.- Stoffen	gasförm. K. W.- Stoffen
		Grad	%	%	%	%	%			
1	3:1	180	45	59	52	15	67	79	41	59
		185	170	61	58	18	76	—	—	—
2	2:1	182	67	69	52	33	85	86	47	53
		182	138	66	61	30	91	—	—	—
3	1:1	175	41	65	55	58	113	85	64	36
		180	138	65	64	48	112	84	63	67
4	1: 1.33	180	45	69	54	35	89	86	50	50
		185	170	65	72	35	107	—	—	—
5	1:2	190	92	49	51	19	70	62	53	47

Nun spielt selbstverständlich auch die Art der verwendeten Kieselgur eine entscheidende Rolle. Es hat sich herausgestellt, daß Kieselgur von möglichst niedrigem spezifischem Gewicht am besten ihren Zweck erfüllt. So hat unsere Kieselgur, die wir von den Vereinigten Korkstein- und Kieselgurwerken in Oberhausen beziehen, nach der Reinigung mit Salzsäure und Salpetersäure ein spezifisches Gewicht von etwa 0.1. Die Reinigung ist unbedingt erforderlich, da sonst wesentlich schlechtere Resultate erzielt werden. Bei einem Versuch benutzten wir Mercksche Kieselgur, die nach

der Reinigung ein spez. Gewicht von 0.337 hatte. Diese Kieselgur hat sich nicht bewährt, denn es wurden im Höchsthalle nur 24 ccm flüssige Produkte je cbm Mischgas erhalten. Außerdem ging die Aktivität diese Kontaktes sehr schnell zurück.

VI. Wirkungsweise und Haltbarkeit der Nickelkatalysatoren.

Die optimale Reaktionstemperatur von Nickel-Thorium-Kontakten gleicher Zusammensetzung und gleicher Herstellungsart schwankt infolge geringer, nicht beabsichtigter Änderung der Fällungs- und Auswaschbedingungen um etwa 5—10°. In allen Fällen wird jedoch kurze Zeit nach der Umstellung von Wasserstoff auf Mischgas bei 175—180° eine Kontraktion von etwa 55—60 % erreicht. Gleichzeitig werden bereits außer Methan höhere gasförmige Kohlenwasserstoffe gebildet, während die Benzin- und Ölbildung in den ersten Betriebsstunden in den Hintergrund tritt. Ob man nach etwa 20 Betriebsstunden die richtige Versuchstemperatur hat hinsichtlich der Entstehung vorwiegend flüssiger Kohlenwasserstoffe, kann leicht entschieden werden. Bei quantitativer Methanbildung kann mit dem zur Verfügung stehenden Kohlenoxyd und Wasserstoff im Höchsthalle eine Kontraktion von 56—57 % eintreten. Das gleichzeitige Auftreten höherer Kohlenwasserstoffe, insbesondere Ölkohlenwasserstoffe, die sich schon bei Zimmertemperatur abscheiden, muß durch eine höhere Gaskontraktion zum Ausdruck kommen. Hat man also beispielsweise bei 180° eine Kontraktion von 58 % und beobachtet bei einer Temperatursenkung ohne weiteres daraus schließen, daß eine Temperatur von 175° in diesem Falle für die Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe vorteilhafter ist. Es ist also anzustreben, durch Variieren der Reaktionstemperatur den höchstmöglichen Kontraktionswert zu erreichen. Im günstigsten Falle, wenn also das gesamte Kohlenoxyd zu flüssigen Produkten umgesetzt wird, kann eine Kontraktion von 76—77 % auftreten. Dies gilt natürlich nur für sehr aktive Kontakte, die bei einmaligem Überleiten des Gases einen hohen Prozentsatz des Kohlenoxyds umsetzen. Bei weniger aktiven Katalysatoren, die beispielsweise nur eine Kontraktion von 30—40 % bewirken, verwischt sich das Bild bei einer Temperaturänderung dadurch, daß bei Temperaturerhöhung die Kontraktion meistens ansteigt infolge

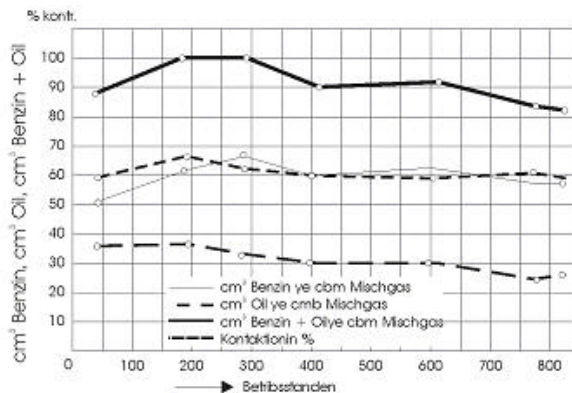
erhöhten Kohlenoxydverbrauchs, während bei Temperaturherabsetzung der Kohlenoxydumsatz meistens zurückgeht und damit niedrigere Kontraktionswerte verursacht.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist die Frage, wie lange Nickelkontakte ihre hohe Wirksamkeit ohne Regenerierung behalten und wie es sich nach längeren Betriebszeiten mit den Ausbeuten an flüssigen Produkten verhält. Zu diesem Punkt kann erfreulicherweise mitgeteilt werden, daß die Haltbarkeit der Nickel-Thorium-Kieselgur-Katalysatoren alle anderen bisher verwendeten Kontakt übertrifft. Das längere Wirksambleiben liegt erstens in der großen Oberfläche des Kontaktes begründet, so daß ein Zudecken der aktiven Stellen mit Zersetzungsprodukten hochsiedender Paraffinkohlenwasserstoffe nicht so schnell erfolgen kann, zweitens, und das ist wohl der wesentliche Grund, sind die Reaktionstemperaturen weit niedriger als bei allen bisherigen Versuchen. Es hat sich immer wieder bestätigt, daß die Wirkungsdauer eines Kontaktes um so länger ist, je niedriger die Reaktionstemperatur gehalten werden kann. Tafel 4 enthält die Resultate mit einem Nickel-Thorium-Kontakt mittlerer Aktivität für längere Betriebszeiten. Man sieht, daß während der 5 wöchigen ununterbrochenen Betriebsdauer nur eine Temperaturerhöhung von 10° notwendig geworden ist bei nahezu gleichbleibendem Kohlenoxydumsatz. Die Ausbeute an Benzin ist nach dieser Zeit, verglichen mit den Höchstwerten, nur um etwa 12 % zurückgegangen, während die Ölmenge um etwa

Tafel 4.
Einfluß der Betriebsdauer.
Kontakt: Ni + 18 % ThO₂ mit K₂CO₃ auf Kieselgur gefällt.

Temp. Grad	Betriebs- dauer in Stunden	Kontrak- tion %	ccm/cbm Mischgas			Verminderung der Ausbeute an		
			Benzin	Öl	Benzin + Öl	Benzin %	Öl %	Benzin + Öl %
175	44	58	52	36	88	—	—	—
180	185	66	64	36	100	—	—	—
180	281	63	66	34	100	—	—	—
181	410	59	60	30	90	9	17	10
183	602	59	63	30	93	4.5	17	7
184	771	60	59	25	84	10.5	30	16
185	843	58.5	58	25	83	12	30	17

30 % gesunken ist. Das stärkere Nachlassen der Ölbildung hat sich auch bei allen anderen Versuchen bestätigt. Die Benzinbildung nimmt meistens, wie auch aus Tafel 4 ersichtlich ist, im Laufe der Betriebszeit zu, um dann zu einem gewissen Zeitpunkt ganz allmählich zurückzugehen. Aus der Kurventafel geht der Einfluß der Betriebsdauer auf den Gesamtumsatz, die Ausbeute an Benzin und Öl sowie die Summe von flüssigen Kohlenwasserstoffen anschaulich hervor.



VII. Einfluß der Reduktionstemperatur und Reduktionsdauer.

Angesichts der Notwendigkeit, die Nickel-Thorium-Carbonat-Kontakte bei erhöhter Temperatur mit Wasserstoff zu reduzieren vor Inbetriebnahme mit Mischgas, ist die Kenntnis der optimalen Reduktionstemperatur und Reduktionsdauer von besonderer Wichtigkeit. Die Versuche 18 und 19 (Tafel 1), bei welchen eine Reduktionstemperatur von 350 bzw. 450° angewandt wurde, zeigten, daß durch Anwendung von 450° wesentlich bessere Resultate erhalten werden. Diese Tatsache widerspricht der allgemein verbreiteten Auffassung, daß durch hohe Reduktionstemperaturen die Oberfläche von Nickel-Kobalt- oder Eisen-Katalysatoren verkleinert und damit auch die Aktivität herabgesetzt wird. Otto Schmidt¹⁾ fand, daß die Hydrierung von Äthylen zu Äthan mit Nickel als Katalysator durch Erhöhung der Reduktionstemperatur stark verlangsamt wird und daß gleichzeitig die Nickeloberfläche ver-

¹⁾ Ztschr. physical. Chem. 118, 193 (1925).

kleinert und damit auch die Adsorptionsfähigkeit für Wasserstoff verringert wird. Andererseits fanden Armstrong und Hilditsch¹⁾, daß Nickel ohne Aktivatoren erst oberhalb 300° vollständig reduziert werden kann und daß die Reduktion schnell nicht unter 350—400° verläuft. Kupferzusatz setzt die Reduktionstemperatur bedeutend herab und das Nickel kann schon bei 180° reduziert werden. Oben konnte jedoch nachgewiesen werden, daß der Kupferzusatz zum Nickel-Thorium-Kontakt im Falle der Benzinsynthese eine schädigende Wirkung mit sich bringt, die wahrscheinlich durch Bildung einer Kupfer-Nickel-Legierung verursacht wird.

Bei unseren Versuchen hat sich herausgestellt, daß man den günstigsten Effekt hinsichtlich der Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen erzielt, wenn man das Nickel-Thorium-Carbonat-Gemisch bei 450° mit Wasserstoff reduziert. Nach 3 stündiger Wasserstoffbehandlung kann bereits die Umstellung auf Mischgas erfolgen. Längere Reduktionszeiten, selbst bis zu 24 Stunden, können keine Verbesserung des Kontaktes bewirken.

Tafel 5.
Höchstauserbeuten bei verschiedener Reduktionstemperatur.
Kontakt: Ni _ 18 % ThO₂ + Kieselgur (K₂CO₃-Fällung).

Lfd. Nr.	Redukt.- Temp.	Vers.- Temp.	Kontraktion	ccm/cbm Mischgas			Verbrauchtes CO	Davon	
				Benzin	Öl	Benzin + Öl		flüssige Prod.	gasförmige Prod.
	Grad	Grad	%				%	%	
a) Reduktionsdauer: 3 Stunden.									
1	450	176	69	74	46	120	88	65	35
2	400	175	71.0	67	48	115	92	60	40
3	350	176	58	56	30	86	72	57	43
4	300	176	24	10	7	17	32	25	75
b) Reduktionsdauer: 22 Stunden.									
5	450	177	71	64	46	110	95	55	45
6	400	176	69	65	40	105	94	52	48
7	350	176	68.0	67	37	104	95	52	48
8	300	180	60	59	26	85	80	51	49
9	250	182	34	24	2	26	45	28	72

¹⁾ Proc. Roy. Soc. London, A. 102, 27 (1922).

Tafel 5 gibt einen Überblick über den Einfluß der Reduktionstemperatur. Sämtliche Versuche wurden mit einem Nickel-Thorium-Kieselgur-Kontakt derselben Herstellungscharge ausgeführt, um Aktivitätsunterschiede, die durch zufällige Änderung der Herstellungsbedingungen auftreten können, auszuschalten. Die erste Hälfte der Tafel (Versuche 1—4) gibt die Resultate bei einer 3 stündigen Reduktionszeit wieder. Die Versuch 1 mit einer Reduktionstemperatur von 450° liefert die höchsten Ausbeuten bei gleichzeitig günstigstem Verflüssigungsgrad. Reduziert man bei 400° , so bleiben die Ausbeuten nahezu gleich; der Verflüssigungsgrad ist jedoch von 65 auf 60 gesunken. Außerdem war nach längerer Betriebszeit ein schnelleres Nachlassen der Ölbildung zu beobachten. Bei einer Reduktionstemperatur von 350° (Versuch 3) ist schon eine erhebliche Verschlechterung der Ausbeuten eingetreten und der Verflüssigungsgrad ist trotz des geringen Kohlenoxydumsatzes auf 57 gefallen. Weiteres Senken der Reduktionstemperatur auf 300° bewirkt bei gleicher Versuchstemperatur nur einen 32 % igen Kohlenoxydumsatz und hiervon werden nur 25 % in flüssige, dagegen 75 % in gasförmige Produkte umgewandelt.

Die Versuche 5 bis 9 zeigen die Ergebnisse nach einer 22 stündigen Reduktionszeit. Bei 450° bzw. 400° sind hier die Ausbeuten an flüssigen Produkten etwas geringer als bei 3 stündiger Reduktionsdauer. Der Kohlenoxydverbrauch ist etwas größer, aber zugunsten der gasförmigen Kohlenwasserstoffe, da der Verflüssigungsgrad von 65 auf 55 bzw. von 60 auf 52 zurückgegangen ist. Eine 22 stündige Reduktionszeit bei 350° und besonders bei 300° liefert höhere Ausbeuten als eine 3 stündige. Bei diesen Temperaturen ist sehr wahrscheinlich nach 3 Stunden noch keine vollständige Reduktion eingetreten. Bei 250° werden auch nach 22 stündiger Reduktionszeit sehr schlechte Ergebnisse erzielt, die annähernd einer 3 stündigen Reduktionszeit bei 300° entsprechen.

VIII. Weitere Versuche.

Im Verlauf unserer Untersuchungen haben wir die Kieselgur durch andere möglichst indifferente Auflockerungsmittel ersetzt, um festzustellen, ob man so ebenfalls die günstige Wirkung der Kieselgur erreichen oder vielleicht noch verbessern kann. So setzten wir an Stelle der Kieselgur Magnesiumcarbonat in der Weise hinzu, daß das Magnesium gemeinsam mit Nickel und Thorium mit

Kaliumcarbonat fällen. Die Nickel-Thorium-Menge stand zur Magnesiumoxydmenge im Verhältnis 1 : 1. Man erhält ein sehr lockeres Carbonatgemisch von noch kleinerem spez. Gewicht als bei Anwendung von Kieselgur. Diese Kontakte sind jedoch bei 170–180° wenig aktive; bei 200° findet erst eine Volumenkontraktion von 28 % statt, die bei weiterer Temperaturerhöhung auf 220° bis 60 % ansteigt. Naturgemäß wird durch die verhältnismäßig hohe Temperatur die Richtung der Synthese wesentlich zugunsten der gasförmigen Kohlenwasserstoffe beeinflusst. Im Höchsthalle konnten nur 28 ccm Benzin und nur spurenweise Öl erhalten werden. Durch Herabsetzen der Magnesiummenge wird keine Verbesserung dieser Ergebnisse erreicht.

Weiter haben wir versucht, Nickel-Thorium-Kontakte mit Zusatz von Kartoffelstärke herzustellen. Es hatte sich nämlich früher bei Kobalt-Kupfer-Thorium-Kontakten gezeigt, daß durch Stärkezugabe zur Nitralschmelze und anschließendes Abrösten eine besonders günstige Auflockerung dieses Kontaktes herbeigeführt wurde, so daß für die damaligen Verhältnisse sehr gute Ausbeuten an flüssigen Produkten erzielt wurden. Vor allen Dingen aber behielt ein solcher Kontakt infolge seiner großen Oberfläche seine Wirksamkeit sehr lange. Beim Nickel haben wir diese Aktivierung nicht beobachten können, wohl deshalb, weil beim Nickel nicht durch Abrösten von Nitraten, sondern durch Fällung die bestmögliche Kontaktform erhalten wird. Aus demselben Grunde wurden auch durch Imprägnieren von Schamotte mit den Nitraten des Nickels und Thoriums vollständig inaktive Katalysatoren gewonnen.

Da mit Formiat-Katalysatoren oft günstige Ergebnisse erhalten werden, insbesondere was die niedrige Reduktionstemperatur angeht, stellten wir uns Formiat-Kontakte durch Auflösen der mit Kaliumcarbonat gefällten Nickel-Thorium-Carbonate in Ameisensäure und anschließendes Eindampfen auf dem Wasserbade mit und ohne Kieselgur her. Die erhaltenen Formiatmischungen wurden ohne vorherige Reduktion mit Wasserstoff mit Mischgas in Betrieb genommen. Bis 190° fand keinerlei Reaktion statt. Bei 210° war eine etwa 50 %ige Expansion zu bemerken infolge der beginnenden Formiatzersetzung. Sobald diese beendet war, trat bei dem Kieselgur-Kontakt eine Kontraktion von 13 % und bei dem kieselgurfreien Kontakt eine solche von 7 % ein. Durch Temperaturerhöhung auf 250° steig die Kontraktion auf 57 bzw. 37 %, Ölbildung fand nicht statt. Neben spurenweiser Benzin- und Gasolbildung

wurde ausschließlich Methan gebildet. Anschließende Wasserstoffbehandlung bei 450° brachte keine besseren Resultate.

Eine Fällung des Nickels und Thoriums mit Bariumcarbonat füssige Produkte je cbm Mischgas produzieren. Der Effekt des Kaliumcarbonats wird jedoch keineswegs erreicht.

Schließlich wurde noch versucht, ob man mit Hilfe der schon bei sehr niedrigen Temperaturen aktiven Nickel-Thorium-Katalysatoren Kohlensäure mit Wasserstoff in höhere Kohlenwasserstoffe umwandeln kann. Zu diesem Zweck wurde ein Gasgemisch von 1 Teil Kohlensäure und 3 Teilen Wasserstoff benutzt. Der Katalysator wurde nach der Wasserstoffreduktion mit Mischgas auf seine Wirksamkeit geprüft und dann auf das Kohlensäure-Wasserstoff-Gemisch umgestellt. Die Kontraktion, welche vorher mit Mischgas 40 % betrug, stieg innerhalb 4 Stunden auf 50 %. Da dieser Versuch mit einem Kontakt, der mit Natriumcarbonat gefällt und schon gebraucht war, durchgeführt wurde, so waren die Gesamtumsätze allgemein etwas niedriger. In den ersten Betriebsstunden fand deutlich sichtbar Ölabscheidung statt, die jedoch später vollständig aufhörte. Das Auftreten von Öl in den ersten Stunden nach der Umschaltung auf das Kohlensäure-Wasserstoff-Gemisch muß also damit erklärt werden, daß vom Kontakt adsorbierte höhere Kohlenwasserstoffe nachträglich aus dem Kontakt ausgetrieben wurden. Die Kohlensäure wurde ausschließlich in Methan umgewandelt. Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit bzw. Erniedrigung der Versuchstemperatur konnte an diesem Verhalten nichts ändern. Selbst bei 156° wurden noch 15 % der Kohlensäure zu Methan hydriert, ohne daß jedoch höhere Kohlenwasserstoffe erhalten wurden.

IX. Die Verwendung anderer Metalle an Stelle von Thorium.

Nachdem es gelungen war, als Grundmetall für den Benzinkatalysator an Stelle des Kobalts das witaus billigere Nickel zu verwenden, versuchten wir neuerdings, auch für das Thorium ein billigeres Metall als Aktivator ausfindig zu machen.

Die Untersuchungen in dieser Richtung zeigten, daß Aluminium, Magnesium, Eisen und Chrom Nickel-Katalysatoren in geringfügiger Weise zu aktivieren vermögen, wenn diese Metalle gemeinsam mit Nickel als Carbonat gefällt werden. Mangan hatte schon früher

bei Eisen-Kupfer- und Kobalt-Kupfer- und Kobalt-Kupfer-Katalysatoren, die direkt durch Erhitzen der Nitrats hergestellt waren, schwach aktivierende Eigenschaften bewiesen, die in einem etwas besseren Verflüssigungsgrad zum Ausdruck kamen. Vielleicht konnte diese Wirkung beim Nickel in verstärktem Maß auftreten.

Durch gemeinsames Erhitzen von Nickel- und Mangan-Nitrat in Gegenwart von Kieselgur wird nur eine sehr schwache Aktivierung erzielt. Immerhin wurden bei 250° und 53 % Kontraktion 15 ccm Öl je 1 cbm Michgas gebildet. Ohne vorherige Wasserstoffreduktion bei erhöhter Temperatur waren auch diese Kontakte vollständig inaktiv.

Durch Fällung der Nitrats von Nickel und Mangan mit Natriumcarbonat trat eine Aktivierung schon deutlicher hervor, wenn auch die Wirkung des Thoriums unter vergleichbaren Bedingungen bei weitem nicht erreicht wurde. Im Höchsthalle wurden 43 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe erhalten.

Eine erstaunliche Wirkung zeigte das Mangan, wenn es mit Kaliumcarbonat in Gemeinschaft mit Nickel gefällt wurde. Schon bei der ersten Versuchsserie mit einem Manganzusatz von 10, 20, 40 and 60 % wurden bei 20 % Mangangehalt bis 93 ccm flüssige Produkte gewonnen. Nachdem die optimalen Fällungs- und Auswaschbedingungen sowie die optimale Versuchstemperatur festgelegt waren, konnte die eben erwähnte Ausbeute bei einmaligem Überleiten des Gases auf 120 ccm gesteigert werden. Also mit anderen Worten: Das billige Mangan vermag die Wirkung des Thoriums vollständig zu ersetzen. Außerdem hat das Mangan gegenüber Thorium noch zwei Vorteile. Erstens tritt eine Abhängigkeit der Ausbeute von der Versuchstemperatur nicht so stark hervor; durch geringe Temperaturerhöhungen geht also die Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen nicht wesentlich zurück. Zweitens werden schon in den ersten beiden Betriebstagen vorwiegend flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet, was bei Nickel-Thorium-Kontakten oft nicht der Fall ist.

Die Ergebnisse der zahlreichen Versuchsreihen, die ebenso wie beim Thorium durchgeführt werden mußten, um die günstigsten Bedingungen aufzufinden, sollen nicht im einzelnen mitgeteilt werden, sondern es soll nur das Wichtigste erwähnt werden.

Die optimale Manganmenge liegt zwischen 15 und 20 %.

Es ist vorteilhaft, Wasserstoffsperoxyd zur Nitratlösung hinzuzufügen, um eine Fällung des Mangans als Dioxyhydrat zu be-

günstigen. Durch diese Maßnahme wird eine bessere Reproduzierbarkeit der Kontakte herbeigeführt.

Ein teilweises Auswaschen des Alkalis nach der Fällung ist ebenso wie bei den Nickel-Thorium-Kontakten erforderlich. Die optimalen Auswaschbedingungen unterscheiden sich von denen des Nickel-Thorium-Katalysators nur unwesentlich.

Obwohl die günstigste Versuchstemperatur etwa 10 bis 20° höher liegt als bei Nickel-Thorium-Kontakten, also etwa zwischen 190 und 200°, so wird die Haltbarkeit der Nickel-Mangan-Kontakte hierdurch nicht beeinträchtigt. Nach einer 4wöchigen ununterbrochenen Betriebszeit wurden immer noch etwa 100 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet.

Der Verflüssigungsgrad schwanket bei Nickel-Mangan-Kontakten zwischen 60 und 65, erreicht also annähernd dieselben Werte wie bei Nickel-Thorium-Kontakten.

Es wurde natürlich auch versucht, durch gleichzeitige Anwesenheit von Thorium und Mangan noch bessere Wirkungen zu erzielen. In keinem Fall wurden jedoch trotz zahlreicher Versuche mit wechselndem Thorium-Mangan-Mengen die Ausbeuten des Nickel-Mangan-Kontaktes überschritten.

Wir haben gezeigt, auf welche Weise wir die gestellte Aufgabe, im Kobalt-Thorium-Kontakt beide Metalle durch billigere zu ersetzen, lösen konnten. Durch eingehendes Studium der verschiedensten Herstellungsmethoden, durch genaue Einhaltung der günstigsten Fällungs- und Auswaschbedingungen bei Verwendung von Kaliumcarbonat als Fällungsmittel, wobei die im Katalysator verbleibende Kaliummenge von ausschlaggebender Bedeutung ist, durch Zugabe einer bestimmten Menge Kieselgur, die ebenfalls für die Aktivität entscheidend ist, und schließlich durch die Kenntnis der günstigsten Bedingungen für die Vorbehandlung des Kontaktes mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur wurde es ermöglicht, mit Nickel-Mangan-Kontakten nicht nur dieselben, sondern noch bessere Ergebnisse zu erzielen als mit den bisher verwendeten Kobalt-Thorium-Kontakten. Dabei betragen die Kosten für den Nickel-Mangan-Katalysator nur etwa ein Fünftel derjenigen des Kobalt-Thorium-Kontaktes.

In den letzten Tagen ist es gelungen, die Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen durch einen geringen Aluminiumzusatz zum Nickel-Mangan-Kontakt auf etwa 130 ccm je 1 cbm Mischgas zu erhöhen. Man sieht also, daß immer noch neue Möglichkeiten

vonhanden sind, die Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen zugunsten der flüssigen Kohlenwasserstoffe weiter zurückzudrängen und daß es intensiver Weiterarbeit vorbehalten bleibt, mit billigem Kontaktmaterial einer quantitativen Umwandlung des Kohlenoxyds in flüssige Kohlenwasserstoffe immer näher zu kommen.

Zusammenfassung.

Es wird festgestellt, daß Nickel-Katalysatoren, wenn sie unter besonderen Bedingungen hergestellt werden, Kohlenoxyd bei gewöhnlichen Druck nicht ausschließlich zu Methan, sondern gleichzeitig zu flüssigen Kohlenwasserstoffen hydrieren. Es ist sogar möglich, die Reaktion so zu lenken, daß die Methanbildung weitestgehend zurückgedrängt wird, und daß etwa 2/3 des verbrauchten Kohlenoxyds in flüssige Produkte umgewandelt werden.

Vorbedingung hierfür ist, das Nickel in Gegenwart eines Aktivators—die günstigste Wirkung hat bisher das Thorium gezeigt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kieselgur, die eine ausschlaggebende Rolle spielt, als Carbonat zu fällen. Als Fällungsmittel eignet sich am besten das Kaliumcarbonat, insbesondere was die Reproduzierbarkeit dieser Kontakte angeht. Ein Thoriumzusatz von 18 % hat die günstigste Wirkung und eine Kieselgurmenge, die zur angewandten Metallmenge im Verhältnis 1 : 1 steht, hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

Es ist unbedingt erforderlich, die Nickelkontakte vor Inbetriebnahme mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur, am besten bei 450°, zu reduzieren. Kupferzusatz kann keine Erniedrigung der Reduktionstemperatur bewirken.

Die höchsten Ausbeuten, die bis jetzt mit einem Nickel-Thorium-Kieselgur-Katalysator erhalten wurden, betragen bei einmaligem Überleiten von Mischgas 120 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe. (Gasol nicht eingerechnet.) Bezogen auf den Gesamtkohlenoxydverbrauch wurden 65 % in flüssige und 35 % in gasförmige Kohlenwasserstoffe übergeführt.

Die Haltbarkeit der Nickelkatalysatoren ist fast unbegrenzt. Nach 5wöchiger ununterbrochener Betriebszeit war nur ein 17 % iger Rückgang der Ausbeute festzustellen.

Es wurde neuerdings die Beobachtung gemacht, daß man die günstige Wirkung des Thoriums auch durch Mangan erreichen kann.

Damit ist die gestellte Aufgabe, im Kobalt-Thorium-Kontakt beide Metalle durch billigere zu ersetzen, gelöst.