

3042 - 1560
30/4.02

F7

<u>1633</u>	30/4.02	<u>1478</u>
156002510A		
<u>Mersenheimer</u>		
Untersuchungen zur Benzinsynthese		
nach Franz Fischer.		
Mittig: Keine Katalysatoren ohne		
Zusätze.		

156002511

Es besteht Veranlassung, auf die **Rundschreiben der Werksleitung** vom 21. 5. 31 u. 13. 7. 31 betr. Spionageabwehr hinzuweisen und insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

Berichte

1. nur gegen **persönliche Empfangsbescheinigung** ausgeliehen werden,
2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht weitergegeben** werden dürfen mit Ausnahme der Berichte, welche an Betriebe zum Verbleib abgegeben wurden,
3. **streng vertraulichen Charakter** haben und daher **stets unter Verschuß** aufzubewahren sind,
4. nur im **verschlossenen Umschlag** befördert werden dürfen und
5. **nur durch die HBS vervielfältigt** werden, soweit es sich nicht um betriebs-eigene Berichte handelt.
Vervielfältigungen sind auf das unumgänglich notwendige Maß zu beschränken.

Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro Tel. 9461.

3287 - 3M - 386

~~Referat~~ **Referat** **Op**

156002512

Ammoniaklaboratorium Oppau

Laboratoriumsbericht Nr. 1478
vom 18. 3. 1937

Dr. Meisenheimer:

Untersuchungen zur Benzinsynthese nach Franz Fischer.

1. Mitteilung:

Reine Kobaltkatalysatoren ohne Zusätze.

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H. Haupt-Berichte-Sammlung Referate-Büro
Me Nr. 1633 / I d

~~Zurück an~~
~~Ammoniaklaboratorium Opp~~

156002513

18. 3. 1937

Untersuchungen zur Benzinsynthese nach F. Fischer.

1. Mitteilung.

Reine Kobaltkatalysatoren ohne Zusätze.

gen. Ordnung

A. Problemstellung.

B. Versuchsanordnung

1. Versuchsanordnung
2. Gasreinigung
3. Kontaktherstellung
4. Berechnung der Ausbeuten

C. Ergebnisse

1. Versuche mit variierten Fällungsmethoden
2. Versuche mit verschiedenen Co_3O_4 -Gehalten im getrockneten Kontakt.
3. Einfluß der Reduktionstemperatur
4. Erhitzen der Kontakte
5. Einfluß des Alkaligehaltes

D. Zusammenfassung.

A Problemstellung:

Fischer benutzt für seine Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Atmosphärendruck Katalysatoren aus Kobalt - Thorium - Kieselgur oder Nickel - Aluminium - Mangan - Kieselgur. Unsere Aufgabe war es, unter vorläufiger Beschränkung auf Kontakte mit Kobalt als Grundmetall, die Rolle der einzelnen Bestandteile dieser Kontakte zu ergründen und weiterhin Kontakte unter Vermeidung von Kieselgur zu entwickeln. Hierbei schien es zweckmäßig, zunächst reine Kobaltkontakte ohne Zusätze herzustellen, um den Einfluß verschiedener Fällungsbedingungen, der Reduktionstemperatur und des Alkaligehaltes, der durch Adsorption bei der Fällung hineinkommen kann, zu untersuchen. Über diese ersten Versuche wird nachstehend berichtet.

B Versuchsanordnung:

Im wesentlichen wurde die Versuchsanordnung von Fischer benutzt, wie sie z.B. in der Brennstoffchemie 7, 97 (1926) beschrieben ist. Deswegen soll sie hier nur kurz skizziert werden, besonders soweit Änderungen vorgenommen wurden.

1. Apparatur:

Als Versuchsofen wurden etwa 60 cm lange Aluminium-Blocköfen mit einer Längsbohrung von ca. 18 mm lichter Weite verwendet. Sie nahmen ein etwa 1 m langes, 15-16 mm weites Glasrohr auf, das zwischen Glaswolle die Kontaktschicht enthielt; die Kontaktmenge entsprach immer etwa 4 g met. Kobalt. Das Eingangsgas wurde mittels eines Strömungsmanometers bei allen Versuchen auf 4 Ltr./h gehalten.

Die Öfen waren in Richtung der Gasströmung leicht geneigt, um ein Abfließen der flüssigen Reaktionsprodukte zu ermöglichen. Der bei Raumtemperatur kondensierbare Anteil wurde in einem graduierten Reagenzglas aufgefangen und gemessen: Er bestand aus Wasser und dem "Öl". Das abziehende Gas wurde mit Calciumchlorid getrocknet und auf -80° abgekühlt, wobei das niedrigsiedende "Benzin" und das bei Raumtemperatur wieder gasförmig werdende "Gasöl" anfielen. Das in der Kältevorlage nicht kondensierbare Restgas wurde durch eine Gasuhr geschickt und analysiert.

Die Temperatur wurde durch Eisen - Konstantan - Elemente, die sich in einem Porzellan-Schutzrohr befanden, im Kontakt selbst gemessen. Bei allen Versuchen wurde nach der Reduktion mit reinem Wasserstoff die Temperatur auf 200° C eingestellt und dann auf Synthesegas umgestellt, da bei noch niedrigeren Temperaturen nur geringe Aktivitäten festgestellt werden konnten. Im allgemeinen wurden dann die Kontakte bis 240° C untersucht, da bei höheren Temperaturen an aktiven Kontakten die Methanbildung immer stärker in den Vordergrund tritt.

2. Gasreinigung:

Als Ausgangsgas diente eine künstliche Mischung von Kohlenoxyd und Wasserstoff des Betriebs im ungefähren Verhältnis von 1 : 2 (der Kohlenoxydgehalt des Gases lag zwischen 30.5 und 33.0 Vol.%); als Vorratsgefäß wurde ein 10 cbm - Gasometer verwendet.

Durch wiederholte Bestimmung des Schwefelgehaltes dieses Gases wurde dieser zu 4 - 6 mg/cbm festgestellt. Da nach Fischer maximal nur 2 mg/cbm zulässig sind, erwies sich eine Schwefelreinigung als notwendig. Diese wurde durch einen mit einem Kobaltkon-

takt gefüllten Vorofen erzielt, der bei einer Temperatur gefahren wurde, bei der gerade eben geringe Spuren einer Umsetzung erkennbar waren. Der Schwefelgehalt des Gases wurde so, wie wiederholte Kontrolluntersuchungen ergaben, sicher unter 1 mg/cbm, im Mittel auf etwa 0.5 mg/cbm herabgedrückt. Von den Reaktionsprodukten des Vorofens wurde das Gas dann noch durch Tiefkühlung, Calciumchlorid und T-Kohle gereinigt.

3. Kontaktherstellung und -untersuchung:

Zur Herstellung der Kontakte wurden zunächst immer ungefähr 1/10 molare Lösungen von Kobaltnitrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, reinst, Merck und den chemisch reinen Fällungsreagenzien in der Kälte rasch zusammengegeben, wobei einmal die Fällungslösung zur Kobaltnitratlösung (normale Fällung), ein anderesmal die Kobaltnitratlösung zu dem Fällungsmittel (umgekehrte Fällung) zugegeben wurde. Dann wurde erhitzt, eine halbe Stunde im Sieden gehalten, anschließend solange dekantiert bis im Waschwasser kein Nitrat mehr nachzuweisen war. Die scharf abgesaugten Kontakte wurden im Trockenschrank bei 110° ca. 20 Stunden getrocknet und auf 3 - 4 mm Korngröße gekörnt.

Als Fällungsmittel, von dem immer ein Überschuß von 10 % (berechnet auf Kobalt) verwendet wurde, wurden versucht: Kaliumcarbonat, Kaliumbicarbonat, Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Ammoniumbicarbonat. Die Fällung mit Ammoniak erwies sich als undurchführbar, da keine quantitative Fällung und kein filtrierbarer Niederschlag zu erzielen war. Die anderen Reagenzien ergaben alle filtrierbare Kontaktfällungen.

Sobald die Katalysatoren fertig waren, wurden sie von Herrn Dr. Halle röntgenographisch, die meisten außerdem auch noch im

Analytischen Labor. untersucht.

4. Berechnung der Ausbeuten:

Die Ausbeute an flüssigen Produkten in cm^3/cm^3 Gas von Raumtemperatur und ^{Atm.}-Druck errechnet sich aus dem während eines bestimmten Zeitabschnittes erhaltenen Öl- + Benzinmengen, wobei zunächst unberücksichtigt bleibt, daß besonders in dem "Öl" ein gewisser Prozentsatz fester Anteile (= "Paraffin") gelöst enthalten ist; uns kam es hier nur auf die höchsterreichbare Gesamtausbeute an flüssigen und festen Produkten an. (Eine weitere, geringe Menge höherschmelzendes Paraffin befand sich bei den wirksamsten Kontakten am Ende des Versuches in den Kontakten selbst.)

Der bei einer Temperatur von $+20^\circ$ aus dem Tieftemperatur- (-80°) Kondensat flüchtige Anteil, das "Gasol", besteht zu 30 - 50 % aus Olefinen (C_3 und C_4), doch ist bei den reinen Co-Kontakten die Menge nur geringfügig.

Im Restgas wurde neben Kohlensäure, unverbrauchtem Kohlenoxyd und Wasserstoff der Kohlenwasserstoffgehalt bestimmt; im wesentlichen besteht dieser nur aus Methan.

Kann man nun noch aus der Differenz der eingehenden und ausgehenden Gasmenge, der Gaskontraktion, und aus den Analysen der beiden Gas Mengen den Kohlenoxyd-Verbrauch, so läßt sich mit all diesen Ergebnissen eine vollständige Kohlenstoffbilanz aufstellen.

C Ergebnisse:

1. Versuche mit verschiedenen Fällungsmethoden:

Wie schon oben erwähnt, wurde zunächst versucht, durch die

Wahl verschiedener Fällungsmittel und Wechseln zwischen "normaler" und "umgekehrter" Fällung bei der Herstellung der Kontakte Effekte zu erzielen. Die übrigen Bedingungen wurden nicht geändert, insbesondere wurden diese Kontakte alle gleichmäßig 5 Stunden bei 350° reduziert. Enttäuschenderweise erwiesen sich fast alle Kontakte als vollkommen inaktiv. Nur 2 Kontakte von etwa 25 untersuchten machten eine Ausnahme. Sie ergaben je eine Höchstausbeute von 25 - 30 ccm/cbm. Einer davon war ein nach der oben angegebenen Methode mit Kaliumbicarbonat "umgekehrt" gefällter Kontakt, der andere (Nr. 32) war 6 Monate vor dem Versuch von Dr. A. Scheuermann auf eine gänzlich andere Weise hergestellt worden: Die Kobaltlösung war im Verlauf von 100 Stunden tropfenweise mit Kaliumcarbonat gefällt worden.

Warum waren nun gerade diese beiden Kontakte wirksam? Aufklärung brachten hier die Röntgenbilder der einzelnen Katalysatoren: Alle Kontakte bestanden aus basischem Kobaltcarbonat allein, nur diese beiden enthielten daneben 25 und 30 % Co_3O_4 . Die Vermutung lag nahe, daß dieses Co_3O_4 die Aktivität der Kontakte verursachte; die nächsten Versuche sollten diese Frage klären.

2. Versuche mit verschiedenen Co_3O_4 -Gehalten im getrockneten Kontakt.

Da der von Dr. Scheuermann hergestellte Kontakt sich nach der Fällung vor 6 Monaten nur als reines basisches Carbonat erwiesen hatte, mußte er sich erst im Lauf der Zeit bei gewöhnlicher Temperatur weiteroxydiert haben. Es schien deshalb zunächst das Gegebene, zu versuchen, durch Trocknen bei höherer Temperatur als üblich, Co_3O_4 -reiche Kontakte herzustellen, was auch ohne Schwierigkeiten möglich war, zumal Co_3O_4 das stabilste Kobaltoxyd

- 7 -

ist. Es wurde so z.B. durch 24-stündiges Trocknen bei 180° reines Co_3O_4 erhalten, wenn von einem beliebigen basischen Kobaltcarbonat ausgegangen wurde, doch erwies sich der Kontakt als wenig wirksam. Weiter wurden durch Fällung unter Wasserstoffsperoxyd-Zusatz Co_3O_4 -haltige Kontakte hergestellt, aber auch diese waren wenig aktiv. Durch beide Methoden wird gleichzeitig das spezifische Gewicht der Kontakte stark erhöht: Die verkleinerte Oberfläche bedingt eine geringere Wirksamkeit.¹⁾

Wirklich aktive Kontakte konnten erst erhalten werden, als es gelang, durch verlängertes vorsichtiges Trocknen bei 110° das basische Carbonat teilweise zu Co_3O_4 zu oxydieren; am besten erreichte man dies, indem der bereits getrocknete Kontakt nochmals mit Wasser angefeuchtet und wieder getrocknet wurde, wobei u.U. der ganze Vorgang wiederholt wurde. Die Oxydation geht in feuchtem Zustand rascher vor sich als im trockenen. Die Aktivität konnte so, besonders bei einem Gehalt von 30 - 60 % Co_3O_4 gegenüber dem unbehandelten Kontakt, auf das mehrfache gesteigert werden (s. Tabelle Seite 8).

Als Erklärung für dieses zunächst erstaunliche Verhalten könnte man an einen aktivierenden Einfluß von schwer reduzierbarem Co_3O_4 im reduzierten Kontakt denken, doch wurde röntgenographisch kein Co_3O_4 im ausgebauten Kontakt gefunden; es könnte sich also höchstens um Spuren ($< 1\%$) handeln. Unsere Annahme war deshalb

¹⁾ Es war zwar möglich, durch Trocknen zwischen 110 und 180° Kontakte mit verschiedenem Co_3O_4 -Gehalt herzustellen. Diese Methode hat sich aber nicht bewährt, da die Oxydation, sofern sie einmal in Gang gekommen ist, sehr schnell weiterläuft, so daß man gezwungen ist, den Verlauf der Co_3O_4 -Bildung durch sehr viele Röntgenaufnahmen zu verfolgen. Außerdem tritt auch hier schon die unerwünschte Zunahme des spezifischen Gewichtes auf.

zunächst, daß einfach der größere Sauerstoffgehalt des Co_3O_4 bei der Reduktion mehr Poren bildet und so eine größere Oberfläche mit mehr aktiven Punkten schafft. Diese Ansicht mußten wir aber nach der folgenden Versuchsserie in gewisser Hinsicht ändern.

3. Einfluß der Reduktionstemperatur.

Bisher waren unsere Kontakte alle bei 350° reduziert worden. Die Reduktion verlief in wenigen Stunden quantitativ, so daß die Möglichkeit gegeben schien, diese nicht aktivierten Kontakte auch bei tieferen Temperaturen reduzieren zu können. Die entsprechenden Versuche mit Kontakten, die bei Temperaturen bis herab zu 225° reduziert wurden, ergaben nun ganz überraschend günstige Ergebnisse, selbst wenn die Katalysatoren kein Co_3O_4 enthielten.

Vers.Nr.	Kontakt-Nr.	Co_3O_4	Reduktions- Temp.	Dauer h	Höchstausbeute in ccm/cbm
79	71	0	350	3	0
92	71 a	15	350	3	0
78	71	0	300	6	1
93	71 a	15	300	6	7
77	71	0	270	15	15
94	71 a	15	270	10	28
76	71	0	225	17	39
95	71 a	15	225	10	84
58	32	25	350	5	30
76	32	25	270	10	108
144	32	25	225	12	135
81	57	0	270	10	70
97	57 a	60	270	10	100

Der Kontakt 71 war nach der anfangs beschriebenen Methode mit Kaliumbicarbonat "umgekehrt" gefällt, Kontakt 57 eine Reproduktion des Kontaktes 32 (s.S. 6), der sich durch Lagern an der Luft oxydiert hatte; bei 71 a und 57 a war die Seite 7 beschriebene Methode der Oxydation durch langdauernde vorsichtige Trocknung angewandt worden.

Aus der Tabelle geht zunächst hervor, daß unsere seitherige Reduktionstemperatur immer zu hoch war und daß auch Co₃O₄-freie Kontakte katalytische Wirksamkeit zeigen, die aber durch vorzeitige Sinterung bei der hohen Reduktionstemperatur nicht in Erscheinung treten konnte.

Dieser Befund widerspricht nun teilweise unserer seitherigen Erklärung für die katalytische Wirksamkeit der bei höherer Temperatur reduzierten Co₃O₄-haltigen Kontakte. Es ist nämlich nicht einzusehen, warum das größere Porenvolumen des aus Co₃O₄ erhaltenen Kobalts nicht der Sinterung unterliegen sollte. Es scheint uns deshalb jetzt am wahrscheinlichsten, daß das schwerer reduzierbare Co₃O₄ auch bei 350° langsam reduziert wurde, so daß bei der Synthesetemperatur noch nicht gesintertes Kobalt vorlag, das dann trotz seiner kleinen Menge infolge seines größeren Volumens eine beachtliche Wirksamkeit zeigte. Geht man nun zu immer niedrigeren Reduktionstemperaturen über, so macht sich der günstige Einfluß der Porenvergrößerung immer stärker bemerkbar.

Fast man das Ergebnis der seitherigen Versuche zusammen, so geht daraus hervor, daß es möglich ist, durch geeignete Fällungsbedingungen und Einhalten niedriger Reduktionstemperaturen hochaktive Kontakte zu erzeugen.

Die als beste erkannte Methode war danach die folgende:
145.3 g Co(NO₃)₂ · 6H₂O in 2 Ltr. Wasser werden mit 110 g K₂CO₃ in 2 Ltr. Wasser während 90-100 Stunden tropfenweise kalt gefällt, danach abgesaugt und auf der Nutsche solange mit kaltem Wasser ausgewaschen bis im Filtrat kein Nitrat mehr nachweisbar ist. Der Kontakt wird 24 Stunden bei 110° getrocknet, wieder angefeuchtet und weitere 10 Stunden getrocknet und dies noch einmal wiederholt. Reduziert wird der Kontakt dann bei 225°.

Da die von Fischer angegebenen Höchstausbeuten mit Kobalt - Thorium - Kieselgur - Kontakten bei 150 cm/cbm liegen, ohne jeglichen Zusatz von uns aber Ausbeuten von 135 cm/cbm erreicht wurden, sehen wir dies als Beweis dafür an, daß in allen Kontakten Kobalt das allein wirksame Prinzip ist.

4. Lebensdauer der Kontakte.

Bei dem außerordentlich starken Einfluß, den die Sinterung ausübt, war von vornherein zu erwarten, daß die reinen Kobaltkontakte keine sehr hohe Lebensdauer haben würden; tatsächlich wurden die angegebenen Höchstausbeuten auch jeweils nur für einige Stunden erreicht. Durch Temperaturerhöhung konnte dann meistens der schnelle Wirksamkeitsabfall abgebremst und ein gewisser Wiederanstieg erzielt werden, doch war bei fast allen aktiven Kontakten die Aktivität bei 200° am besten. Die Wahl einer noch niedrigeren Anfahrtemperatur war ungünstig, da die Kontakte dann bei keiner Temperatur dieselbe hohe Aktivität erreichten. Auch das läßt sich nur damit erklären, daß die Sinterung der Kontakte selbst schon bei diesen tiefen Temperaturen eintritt.

Unsere weitere Aufgabe wird es deshalb sein, für das aktive Kobalt einen geeigneten Stabilisator zu finden.

Da von anderer Seite eine Bildung von Carbiden als Grund für den Abfall der Kontakte angesehen wird, erschien es außerdem noch notwendig, diese Frage zu klären. Alle Kontakte wurden am Ende der Versuche röntgenographisch untersucht: niemals konnte ein Gehalt an Carbid gefunden werden. Es wurde deshalb ein Kontakt, der an sich gute Wirksamkeit zeigte, durch mehrtägiges Überleiten von reinem Kohlenoxyd bei 250° quantitativ in Kobaltcarbid Co_2C überge-

führt. Nach dem Umstellen auf Synthesegas war der so vorbehandelte Kontakt zunächst vollkommen inaktiv geworden. War er aber erst einige Zeit mit Synthesegas ^{bei 200 - 240°} gelaufen, so war ein großer Teil (~ 50 %) des Carbides wieder in Kobaltmetall zurückverwandelt und dementsprechend eine gewisse Aktivität vorhanden. Nach diesem Befund ist es außerordentlich unwahrscheinlich, daß im normalen Versuch überhaupt Carbid entsteht. (Bei alkalihaltigen Kontakten liegen möglicherweise die Verhältnisse anders).

Zum Schluß noch ein Wort über

5. Einfluß des Alkaligehaltes.

Viele Autoren auf dem Gebiet der Benzinsynthese halten einen gewissen Alkaligehalt im Kontakt für unerlässlich, über dessen Größe allerdings die Ansichten weit auseinander gehen. Die wirksamen Kontakte 32, 57 und 71 sind alle auf ihren Gehalt an Alkali analysiert worden: Er liegt zwischen 0.002 und 0.006 %. Machten schon diese äußerst geringen Gehalte die Notwendigkeit der Gegenwart von Kalium unwahrscheinlich, so wurde dies noch besonders bewiesen. Der noch nach der ursprünglichen Methode mit Ammoniumbicarbonat hergestellte Kontakt 28 ergab bei 270° reduziert im Versuch 104 eine Höchstausbeute von 58 ccm/cbm, obwohl er kein Co_3O_4 enthielt, damit liegt er durchaus auf der Höhe der wenig Kalium-enthaltenden Kontakte.

Möglich bleibt natürlich, daß ein höherer Kaliumgehalt die

Ausbeute, Lebensdauer oder Art der Produkte beeinflusst; Versuche dazu wurden nicht unternommen, da reines Kobalt als Katalysator praktisch doch nicht in Frage kommt und uns die Klärung anderer Fragen nach den jetzt vorliegenden Erkenntnissen wichtiger schien.

D Zusammenfassung.

1. Unter gewissen Vorsichtsmaßnahmen hergestelltes reines Kobaltmetall liefert bei der Benzinsynthese nach Franz Fischer eine Ausbeute von ungefähr 135 ccm/cbm flüssige Produkte. Damit ist der Beweis erbracht, daß bei den Kobaltkontakten Kobalt allein das wirksame Prinzip ist. Zusätze dienen nur der Stabilisierung.
2. Hochaktive Kontakte ohne Zusätze müssen ein möglichst großes Volumen und einen Gehalt von 30 - 60 % Co_3O_4 haben. Eine Herstellungsvorschrift wird hierfür angegeben.
3. Die Reduktionstemperatur soll möglichst niedrig liegen; trotzdem erlahmen die Kontakte bald in ihrer Wirksamkeit infolge Sinterung.
4. Eine Carbidbildung konnte bei den benutzten Kontakten niemals beobachtet werden; als Grund für das Erlahmen der Kontakte kommt sie also nicht in Betracht.
5. Die Anwesenheit von Alkali in reinen Kobaltkontakten ist nicht notwendig.

M. Scheuermann

Q. Scheuermann

→
Die Versuche wurden von Oktober 1936 bis Februar 1937 in der Gruppe Dr. A. Scheuermann ausgeführt.