

Oberh.-Holten, den 18. August 1939

RB Abt. BVA Roe/Ndm.-

Über die Entwicklung der Katalysatoren für die Synthese
von Kohlenwasserstoffen nach Fischer - Tropsch

von Otto R o e l e n

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Ruhrbenzin A.-G.)

Seit seinem nun 25jährigen Bestehen hat das Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung eine grosse Zahl der verschiedenartigsten Aufgaben bearbeitet. Zu weitaus den wichtigsten Arbeiten haben sich diejenigen über die Synthese von Kohlenwasserstoffen nach Fischer und Tropsch entwickelt.

Gleich die ersten erfolgreichen Syntheseveruche ergaben paraffinische und olefinische Kohlenwasserstoffe von grundsätzlich der gleichen Art, wie sie auch späterhin nach der genannten Synthese hergestellt werden. Im Laufe der Entwicklung hat sich im wesentlichen nur die Ausbeute und das Mengenverhältnis der einzelnen Kohlenwasserstoffe geändert. Die eigentliche Forschungsarbeit lag auf einem anderen Gebiete, nämlich der ^{dem} Entwicklung der Katalysatoren. In der Tat ist die Geschichte der Kohlenwasserstoff-Synthese zur Hauptsache eine Geschichte der präparativen Methode zur Herstellung feinstverteilter und höchstaktiver Metalle der Eisengruppe.

Zu Beginn dieser Arbeiten waren zwar schon Katalysatoren für andere Reaktionen zu hoher Vollkommenheit gebracht worden. Auch hatte man schon eine grössere Zahl allgemeiner Grundsätze für das Wirksamwerden von Katalysatoren erkannt. Trotzdem waren beim Stande der damaligen Kenntnis nahezu keine Voraussagen für diese besondere Aufgabe möglich. Man war ^{ausser} fast völlig auf Arbeitshypothesen und empirisches Abtasten angewiesen. ^{damit} ^{für diesen besonderen Fall d. CO-Hydrog.} ^{einige fruchtbarere Ansätze in der Welt}

Bekanntlich begannen die Versuche von Franz Fischer und seinen Mitarbeitern über die Reduktion des Kohlenoxyds damit, dass man zunächst unter solchen physikalischen Bedingungen arbeitete, welche den Umsatz nach Möglichkeit förderten, nämlich bei hohen Drücken und hohen Temperaturen, beispielsweise bei 150 at. und 400°

bis 450° . Hierzu war man gezwungen, weil die zuerst angewendeten Katalysatoren so wenig wirksam waren, dass sie bei milderer Bedingungen keinen genügenden bzw. gar keinen Umsatz ergaben.

Damals (1922/23) wurde kompaktes Eisen verwendet, beispielsweise Eisenfeilspäne, welche mit Kaliumkarbonat überzogen waren. Mit derartigen Katalysatoren wurden bei normalem Druck nur Methan und bei höheren Drücken wohl flüssige Produkte erhalten, aber keine Kohlenwasserstoffe, sondern sauerstoffhaltige aliphatische Stoffe.

In dem Maße, als man lernte das aktive Metall feiner zu verteilen, konnten Temperatur und Druck gesenkt werden. Im Jahre 1925 gelang es Fischer und Tropsch erstmalig bei gewöhnlichem Druck ausser Methan höhere Kohlenwasserstoffe herzustellen, und zwar bei 365° bis 380° mittels eines aus Eisenoxyd und Zinkoxyd durch mechanisches Vermischen hergestellten Katalysators.

Diese ersten, bei gewöhnlichem Druck erhaltenen Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen waren noch so gering, dass deren Bildung nur mittels sorgfältiger Gasanalyse nachgewiesen werden konnte. Bessere Wirkungen wurden bald erzielt mit Eisen- oder Kobalt-Katalysatoren, welche durch Abrüsten aus den Nitraten erhalten wurden. Die Ausarbeitung der günstigsten Bedingungen hierfür nahm lange Zeit in Anspruch. Da man keinerlei Anhaltspunkte für Voraussagen hatte, mussten viele Aktivatoren und Trägermaterialien in immer neuen Zusammensetzungen untersucht werden.

Schon die ersten Katalysatoren dieser Art ermöglichten es, bei Temperaturen von 300° und darunter zu arbeiten, z.B. Eisen-Kupfer, Eisen-Kobalt, Eisen-Zinkoxyd, Kobalt-Chromoxyd usw. Als günstiger erwies es sich später, die Schmelze der Nitrats auf geeignete poröse Träger aufzubringen, wie z.B. Bimstein, sogenannte Stuttgarter Masse usw. Mit den besten Röstkatalysatoren, z.B. Kobalt-Kupfer-Thorium auf Diatomit, wurden schliesslich bei etwa 200° Ausbeuten von 100 bis 130 cem flüssige Produkte je cem Gas erzielt. Als Nachteil dieser Art von Katalysatoren blieb jedoch die verhältnismässig kurze Lebensdauer.

Einen erheblichen Fortschritt brachte im Jahre 1930 der Übergang von den Röstkontakten zu den sogenannten Füllkontakten, welche durch Füllen der Karbonate auf bestimmte Träger, wie z.B. Kie-

selbst hergestellt werden. Diese Art Katalysatorherstellung hat sich bisher als weitaus die beste erwiesen und wird auch heute großtechnisch ausgeführt. Wiederum waren zunächst zahllose Versuche erforderlich, um die günstigsten Bedingungen der Herstellung sowie der Zusammensetzung zu ermitteln. Als dann schliesslich diese Arbeiten weit genug fortgeschritten waren, hatte man Katalysatoren, welche mehr als 100 g flüssige Produkte je cbm Synthesegas ergaben und gleichzeitig eine längere Zeit hindurch wirksam waren. Eine Übersicht über diese Entwicklung gibt die Tafel 1.

T a f e l 1.

Entwicklung der Eisen- und Kobaltkatalysatoren für die Reduktion des Kohlenoxyds bei gewöhnlichem Druck

Jahr	Ungefähre Arbeits-Temp.	Herstellungsart	Reaktionsverlauf
1922/23	400 - 450°	kompaktes Eisen auf der Oberfläche aktiviert	nur Methan
1925	300 - 380°	mechanisches Vermischen von Oxyden	vorwiegend Methan, nur geringe Mengen höherer Kohlenwasserstoffe
1926/29	200 - 300°	Abrüsten der Nitrate	bereits gute Ausbeuten an flüssigen Produkten, aber kurze Lebensdauer
seit 1930	200° und tiefer	Fällung der Carbonate auf Kieselgur	hohe Ausbeuten, längere Lebensdauer

Rückschauend erkennt man heute leicht, dass hier von Stufe zu Stufe eine immer weitergehende Aufteilung des zu Beginn der Arbeiten in kompakter Form angewendeten wirksamen Metalls erreicht wurde.

Zu dieser immer weitergehenden Zerteilung des Grundmetalls zwingen die besonderen Verhältnisse der Kohlenwasserstoff-Synthese. Bei zu hoher Reaktionstemperatur entsteht mehr und mehr Methan.

als unerwünschtes Nebenprodukt. Die Verflüssigung des Kohlenoxyds ist umso besser, je tiefer die Temperatur liegt. Mit sinkender Temperatur nimmt jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit rasch ab, das heisst, jede einzelne aktive Stelle des Katalysators arbeitet langsamer, so dass der Gesamtumsatz sinkt. Um dem entgegenzuwirken, muss die Anzahl der gleichzeitig arbeitenden aktiven Stellen je Raumeinheit der Masse erhöht werden. Dies wird, wie aus der Katalysator-Chemie allgemein bekannt ist, dadurch erreicht, dass man mehr und mehr Teilchen des wirksamen Metalls aus der gegenseitig benachbarten Stellung, welche sie im normalen Molekülverband einnehmen, voneinander entfernt, so dass ganz bestimmte, aussergewöhnliche Anordnungen entstehen. Gleichzeitig sorgen eingelagerte Störsubstanzen (Aktivatoren) dafür, dass dieser Zustand erhalten bleibt.

Noch aus einem anderen Grunde ist die fortschreitende Verteilung des wirksamen Metalls erforderlich. Die einzelne aktive Stelle des Katalysators erlahmt nach einer gewissen Zeit mehr und mehr. Die Lebensdauer des Katalysators wird daher umso länger sein, je grösser sein Anfangsgehalt an aktiven Stellen ist. Dementsprechend zeigen diejenigen Katalysatoren, bei welchen die Aufteilung am besten gelungen ist, nämlich die Fällungskatalysatoren, grössten Umsatz, beste Verflüssigung und längste Lebensdauer. Alle diese Arbeiten betrafen also nicht sosehr die Chemie der Kohlenwasserstoffe, sondern vielmehr das Auffinden von Arbeitsweisen, welche Eisen oder Kobalt in feinere Verteilung brachten und es gleichzeitig ermöglichten, diesen Zustand möglichst lange aufrechtzuerhalten.

Im Laufe des Jahres 1934 waren die Katalysatoren durch ^{die} Arbeiten von Franz Fischer und seinen Mitarbeitern soweit entwickelt, dass die damit erhaltenen Umsätze und Ausbeuten eine technische Anwendung möglich erscheinen liessen. Als günstigste Zusammensetzung hatte sich bewährt:

100 Co, 18 ThO₂, 100 Kgr., bezw. mit Zusatz von 2 Cu.

Die Karbonate wurden aus der Lösung der Nitate auf Kieselgur gefällt, ausgewaschen und getrocknet. Die Masse wurde nach dem Zerkleinern und Absieben mit Wasserstoff bei 350° reduziert oder, falls sie kupferhaltig war, ohne vorhergehende Reduktion mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Betrieb genommen. Die Ausbeute betrug

100 g je cbm und die Lebensdauer unter technischen Bedingungen etwa vier Wochen.

Mit diesen Ergebnissen waren die Arbeiten über die Benzinsynthese im Kohlenforschungsinstitut zu einem gewissen Abschluss gekommen. Nunmehr übernahm die Ruhrchemie Aktiengesellschaft das Verfahren und begann in Oberhausen - Holtrop mit der technischen Anwendung. Damit erwachsen in kurzer Zeit zahlreiche neue Fragen und Aufgaben, welche die Ruhrchemie zu umfangreichen Entwicklungsarbeiten veranlassten. Einen wesentlichen Anteil hieran hatte die weitere Ausgestaltung der Katalysatorherstellung.

Bis dahin war es leicht, für die im kleinen Maßstabe durchgeführten Versuche, die Rohstoffe zuzerhalten. Nun stellte sich bald heraus, dass die für die Herstellung des Katalysators benötigten Rohstoffe in den erforderlichen grossen Mengen und Reinheitsgraden keineswegs für alle einzelnen Ausgangsstoffe sofort erreichbar waren. Daher mussten in Zusammenarbeit mit den Erzeugern neue Arbeitsweisen entwickelt werden für die Versorgung der Katalysatorherstellung mit Rohstoffen.

Noch bevor die Erzeugung in der Grossanlage aufgenommen wurde, war durch halbtechnische Versuche festgestellt worden, dass man für die grosstechnische Anwendung zweckmässig andere Zusammensetzungen als bisher anwendet. Die weiteren Arbeiten hierüber führten schliesslich dazu, anstelle des Thoriums andere, technisch leichter erreichbare und gleichzeitig wirksamere Aktivatoren anzuwenden.

Anstelle der verhältnismässig einfachen Art und Weise, wie die Formgebung der Masse im Laboratorium durchgeführt werden konnte, mussten neue Verfahren ausgearbeitet werden, welche es ermöglichen, die gesamte Erzeugung an Katalysatormasse ohne Verluste an Staub in ein forabeständiges Korn überzuführen. Ebenso konnte die bis dahin im Laboratorium ausgeübte Art der Reduktion wegen ihres ausserordentlich hohen Bedarfes an Wasserstoff und Zeit nicht in die grosstechnische Erzeugung übernommen werden. Vielmehr wurde nach sorgfältiger Untersuchung der Vorgänge eine neue Arbeitsweise entwickelt, welche mit einem Bruchteil an Wasserstoff und Zeit auskommt und damit die Herstellungskosten ganz erheblich gesenkt hat.

Alle diese Verbesserungen erforderten eine sorgfältige Überwachung der Erzeugung. Hierfür wurden neue Analytische Methoden ausgearbeitet. Da die zuverlässigste Prüfung des fertigen Katalysators nach wie vor die Ausübung der Synthese selbst ist, so wurden insbesondere Schnellmethoden ^{entwickelt} ermittelt zur Feststellung der katalytischen Wirksamkeit. Andererseits ist aber die Lebensdauer der Katalysatoren von ausschlaggebender Bedeutung. Daher müssen eine grosse Anzahl von Katalysatoren in Dauerversuchen über lange Zeiträume fortlaufend untersucht werden. Hierfür wurden neue Labor-Syntheseöfen entwickelt, welche mit unbedingter Zuverlässigkeit monate- und jahrelang bei vollständig gleicher Temperatur arbeiten.

Die ausgebrauchte Katalysatormasse enthält wertvolle Bestandteile, wie z.B. Kobalt, Thorium usw., welche wiedergewonnen und erneut verwendet werden müssen. Im Laboratorium hatte diese Regeneration durch Auflösen in Salpetersäure mit anschliessender erneuter Fällung keine Schwierigkeiten bereitet. Als dagegen die ersten regenerierten Längen aus dem Grossbetrieb anfielen, stellte es sich heraus, dass hieraus wirksame Katalysatoren zunächst nicht mehr hergestellt werden konnten. Durch eingeschleppte Verunreinigungen der verschiedensten Art wurden die daraus hergestellten Katalysatoren unwirksam. Es mussten daher neue Arbeitsweisen entwickelt werden, um auch aus den technisch wiedergewonnenen Kobaltlösungen erneut hochaktive Katalysatoren herzustellen.

Diese knappe Übersicht zeigt, dass eine erhebliche Entwicklungsarbeit in sehr kurzer Zeit geleistet werden musste, damit das Verfahren grosstechnisch überhaupt durchgeführt werden konnte. Darüber hinaus waren grundsätzliche Verbesserungen erforderlich um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu sichern. Diese Arbeiten betrafen im wesentlichen die Weiterverbesserung des Katalysators.

Bei Beginn der grosstechnischen Arbeiten betrug die Lebensdauer nicht mehr als etwa vier Wochen. Die in dieser Zeit erzeugbare Menge an flüssigen Produkten würde jedoch mit so erheblichen Katalysatorkosten belastet sein, dass eine wirtschaftliche Anwendung des Verfahrens undenkbar ist. Es mussten daher an erster Stelle Anstrengungen gemacht werden, um vor allem in dieser

Hinsicht Fortschritte zu erzielen. Dies ist auch gelungen. Heute beträgt die Lebensdauer der grostechnisch hergestellten Katalysatoren vier bis sechs Monate. Dadurch wird der auf das kg Benzin ^{erb} fallende Anteil an Katalysatorkosten gegenüber dem Stand von 1934 so gering, dass nunmehr ein wirtschaftliches Arbeiten möglich ist.

Die Entwicklungsarbeiten in dieser Richtung sind aber keineswegs als abgeschlossen zu betrachten. Vielmehr stehen auf dem Gebiete der Katalysatorverbesserungen noch grosse Möglichkeiten offen. Beispielsweise ist es uns neuerdings gelungen, ausgebrauchte Katalysatoren bis zur Anfangsaktivität eines frisch hergestellten Katalysators, also vollständig wiederzubeleben. Dies hat zu einer ausserordentlichen Verlängerung der Lebensdauer geführt, so dass wir heute bereits Katalysatoren mit Laufzeiten von ein bis zwei Jahren und mehr in Gebrauch haben.

Auch in einer anderen Richtung waren unsere Bemühungen um die Weiterentwicklung der Katalysatoren erfolgreich. Bekanntlich entsteht bei der Synthese ein Gemenge von höheren Kohlenwasserstoffen der verschiedensten Molekülgrösse, angefangen vom Äthan bis zum hochschmelzenden Paraffin. Der im Jahre 1934 benutzte Kobalt-Thorium-Katalysator liefert bekanntlich bei gewöhnlichem Druck und bei normaler Betriebsweise etwa 60 % der flüssigen Produkte als benzinartige Kohlenwasserstoffe. Führt man dagegen die Synthese bei tieferer Temperatur sowie zwecks Aufrechterhaltung des Umsatzes mit kurzfristiger Extraktion des im Katalysator abgelagerten Paraffins durch, so kann man, wie wir gefunden haben, mit dem gleichen Katalysator und bei gewöhnlichem Druck etwa 30 bis 40 % der flüssigen Produkte als feste Paraffinkohlenwasserstoffe erhalten. Im kontinuierlichen Betrieb kann man grössenordnungsmässig ebensoviel festes Paraffin erhalten, wenn man den Gasdruck auf etwa 5 bis 20 at. erhöht, wie Fischer und Pichler mit Arbeiten gezeigt haben, welche im Kohlenforschungsinstitut ausgeführt wurden (Mitteldrucksynthese). Es kann also durch Änderung der physikalischen Bedingungen eine gewisse Lenkung der Syntheserichtung erreicht werden. Immerhin können auf diese Weise mittels der normalen Katalysatoren, selbst unter günstigsten Umständen, nicht mehr als die Hälfte der flüssigen Produkte als feste Paraffine erhalten werden.

Wir haben daher versucht, die Lenkung der Synthese wahlweise nach flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen durch Anwendung spezieller Katalysatoren weiter als bisher zu erreichen. Dies ist uns sowohl in Richtung auf eine vermehrte Benzinbildung als auch zur Erzeugung von festen Paraffinen weitgehend gelungen. Beispielsweise gelingt es uns neuerdings mittels besonderer Katalysatoren ^{bei mittleren Drücken} mehr als 70% der gebildeten höheren Kohlenwasserstoffe in Form von über 320° siedenden festen Paraffinen zu erhalten.

Andererseits haben wir uns bemüht, Katalysatoren herzustellen, welche sich bei der Normaldrucksynthese möglichst wenig mit Paraffin beladen. Wegen dieser Paraffinbeladung muss der Kobalt-Thoriumkatalysator von Zeit zu Zeit entparaffiniert werden, da sonst die Umsätze zu sehr nachlassen. Es ist uns nun gelungen, Katalysatoren herzustellen, welche bei normalem Druck die gewöhnliche Laufzeit ergeben, z.B. fünf Monate im Grossbetrieb, ohne dass während dieser Zeit irgendeine Wiederbelebung durch Entfernung von Paraffin erforderlich wäre und ohne dass die Synthese sonst irgendeine Veränderung erfährt. Durch Entwicklung dieser neuen Katalysatoren wurde also erreicht, dass hinsichtlich der Länge der ersten Betriebsperiode heute zwischen der ~~maximalen~~ Normaldrucksynthese und der Mitteldrucksynthese kein grundsätzlicher Unterschied mehr besteht.

Selbstverständlich enthalten auch diese Katalysatoren mit besonderer Wirkung keine Edelmetalle oder andere Bestandteile, welche wegen ihrer Seltenheit oder ihres hohen Preises technisch nicht angewendet werden können, sondern nur Stoffe, welche in grossen Mengen und im Inland erhältlich sind und gegenüber den anfänglich verwendeten Rohstoffen sogar Verbilligungen brachten. Die Verfahren zur Entwicklung solcher Katalysatoren sind nach wie vor nichts anderes als Arbeitsweisen zur Herstellung von feinverteilten Metallen der Eisengruppe. An die Entwicklung auf diesem Gebiet ist also der Fortschritt auf dem Gebiet der Kohlenwasserstoffsynthese gebunden.

Ein Maßstab dafür, wie weit die Aufteilung des Kobalts inzwischen gelungen ist, kann in der tiefsten Temperatur erblickt werden, bei welcher Kohlenoxyd von feinverteiltem Kobalt gerade noch

gespalten wird. Im Jahre 1903 wurde diese Temperatur für Kobalt allein, also ohne Aktivatoren, von Sabatier und Senderens mit 300° angegeben (Bl./3/29, 294 (1903)), im Jahre 1929 von Fischer und Bahr mit 230° (Abh.Kohle 8, 257 (1929)) und noch im Jahre 1930 von Bahr und Jessen mit etwa 225° (Ber. 63, 2226 (1930)). Demgegenüber vermag das Kobalt in Form der heute für die Synthese verwendeten hochaktiven Katalysatoren bereits unterhalb von 200° die normale Synthese durchzuführen, während die tiefste Temperatur, bei welcher an dem technischen Katalysator die Kohlenoxydspaltung beginnt, noch unter 100° liegt. Von einer derartigen Masse werden heute täglich viele Tonnen erzeugt was wohl die bisher weitaus grösste Erzeugung eines derart feinverteilten Metalles darstellen dürfte.